Münster 1936 No 29 Phil DiSS

Chemie

# Beiträge zur Bestimmung der Rohfaser

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Werner Kurth

aus Ernsdorf, Krs. Siegen/Westf.

1936

Druck: Heinrich. Pöppinghaus, o. H.-G., Bochum-Langendreer.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1933.

Dekan: Herr Professor Dr. A. Eitel.
Referent: Herr Professor Dr. A. Bömer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

*Meinen Eltern*
*in Dankbarkeit gewidmet!*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0097

## Aufgaben der Nahrungsmittel- und Agrikulturchemie bei der Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Futtermittel.

Für die Beurteilung des Wertes der Nahrungs- und Futtermittel für die Ernährung ist die genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung Vorbedingung. Die Nahrungsmittel- und Agrikulturchemie haben es daher seit ihrem Bestehen als eine Hauptaufgabe angesehen, den Gehalt der Nahrungs- und Futtermittel an für den Menschen und das Tier wertvollen wie auch wertlosen d. h. der verdaulichen und der unverdaulichen Stoffe festzustellen.

Während es für die Bestimmung des Wassers, der Asche, des Fettes, der Stickstoff-Substanz u. a. geeignete Methoden gibt, die mit hinreichender Genauigkeit es ermöglichen, die eben genannten Stoffe zu bestimmen, fehlt es bis heute noch an einer für den praktischen Gebrauch im Laboratorium geeigneten Methode, um die unverdaulichen Stoffe der Zellmembran pflanzlicher Nahrungs- und Futtermittel zu erfassen. Diese Stoffe spielen bei der Ernährung von Mensch und Tier insoweit eine Rolle, als ihre Mengen die Verdaulichkeit der übrigen Nährsubstanzen in den Nahrungs- und Futtermitteln weitgehendst beeinflussen.

In den jungen Zellen der Pflanzen besteht die Zellmembran zum größten Teil aus Cellulose. Daneben finden sich auch noch geringe Mengen von Pektinstoffen, die sich im Gegensatz zur Cellulose mit Chlorzink-Jod nicht blau färben. Diese Pektinstoffe lassen sich nach Behandlung mit verdünnten Säuren durch Kalilauge verhältnismäßig leicht herauslösen. Sie finden sich zwischen zwei benachbarten Zellen in einer mittleren Membran-Lamelle. Im Verlauf der weiteren Entwicklung der Pflanze erfährt die Cellulose Veränderungen, die wir als Verkorkung bzw. Verholzung bezeichnen. Diese Veränderungen geschehen durch Einlagerung von Suberin und Ligninen in die Verbände des Cellulosegefüges. Außerdem findet sich als steter Begleiter der Zellmembran das Cutin.

Von diesen Stoffen werden einige vom animalischen Körper aufgenommen, andere wieder nicht. Während z. B. die

Wiederkäuer einen Teil der Cellulose und vielleicht auch geringe Mengen der Lignine verdauen, sind die übrigen Inkrusten als unverdaulich zu bezeichnen. In der Zellwand sind jedoch diese Stoffe so eng miteinander verwachsen, daß auch an sich verdauliche Stoffe zum Teil den Tierkörper unausgenutzt verlassen.

## I. Entwicklung der Rohfaserbestimmungs-Methoden.

### 1. Rohfaserbestimmung nach Henneberg und Stohmann.

a) Zweck dieser Methode: Die ersten Versuche einer Rohfaserbestimmung haben W. Henneberg und Fr. Stohmann angestellt (Weender Verfahren). Um die Menge der den Tierkörper unverdaut verlassenden Stoffe der Futtermittel zu ermitteln, führten sie Fütterungsversuche durch. Sie kamen hierbei ganz zwangsläufig dazu, eine Methode auszuarbeiten [1]), die den verdaulichen bzw. den verdauten Teil der Futtermittel in diesen selbst bzw. im Kot analytisch erfassen und charakterisieren sollte. Ihr Verfahren bestand darin, daß die zur Untersuchung vorliegende Substanz (Futtermittel oder Kot) mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Kalilauge behandelt, und der Rückstand zunächst als Holzfaser (Cellulose) bezeichnet wurde [2]).

Es ergab sich jedoch, daß die elementare Zusammensetzung dieser Holzfaser sehr verschieden war von der der reinen Cellulose. Auch war die Zusammensetzung der nach der eben angeführten Methode erhaltenen Rückstände bei den verschiedenen Futtermitteln verschieden. Ebenso war es nicht ohne Belang, in welcher Form das jeweilige Futtermittel zur Untersuchung gelangte, ob grob oder fein zerkleinert usw. Diese Umstände veranlaßten W. Henneberg und F. Stohmann, für das erhaltene Analysenprodukt den Namen Rohfaser in Vorschlag zu bringen [3]), der sich bis heute erhalten hat.

b) Entwicklung des Weender Verfahrens: Da dieses Henneberg-Stohmann'sche Rohfaser-Bestimmungsververfahren (nach dem Ort der Versuchsstation, wo es zuerst angewandt wurde, auch Weender Verfahren genannt) im Laufe der

---

1) W. Henneberg u. F. Stohmann, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, 1860/61.

2) Stohmann u. Henneberg, loc. cit., S. 49.

3) Stohmann u. Henneberg, loc. cit., S. 50.

Zeit einige, das Prinzip jedoch nicht sehr berührende Umwandlungen erfahren hat, sei kurz hier einiges darüber gesagt.

Das ursprüngliche Verfahren von W. Henneberg und F. Stohmann[4]) bestand darin, daß 3 g trockene Futterstoffe oder Kot mit 50 ccm 5%-iger Schwefelsäure und 150 ccm Wasser in einer Porzellanschale eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde, dann ließ man absetzen, die Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgehoben, der Rückstand in einem Becherglas dreimal mit Wasser ausgekocht, das nach jeder Kochung wieder abgehebert wurden. Darauf kochte man den so behandelten Rückstand mit 50 ccm 5 %-iger Kalilauge und 150 ccm Wasser, heberte ab und kochte dreimal mit Wasser, wobei wieder nach jeder Kochung die Flüssigkeit abgehebert wurde. Der Rückstand wurde dann auf ein gewogenes Filter gebracht, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen, dann die Flüssigkeitsmengen der Schwefelsäurekochung und der anschließenden Auskochungen mit Wasser durchgegeben, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Durch das Absetzenlassen im Becherglas, das Abhebern und die verschiedenen Kochungen zog sich eine solche Bestimmung sehr in die Länge, sodaß man oft bis drei Tage dafür brauchte.

Nach der von F. Holdefleiß durchgeführten Verbesserung[5]) der ursprünglichen Weender Methode fiel das Absetzenlassen und Umspülen von einem Gefäß in ein anderes weg, da Holdefleiß die Kochungen in einem eigens dazu konstruierten birnenförmigen Gefäß vornahm. Doch mußte zum Entfernen der Flüssigkeitsmengen eine starke Saugpumpe angewandt und schließlich eine recht umständliche Wägung vorgenommen werden. Auch ergaben sich z. B. bei stärke- und proteinreichen Substanzen Schwierigkeiten bei der Filtration.

Weitere Abänderungen des Weender Verfahrens durch H. Wattenberg[6]), F. Mach[7]) und andere erstreckten sich ausschließlich auf eine Verbesserung der Filtration, während an der Art und Menge der Reagenzien, sowie an der Zeitdauer der einzelnen Kochungen nichts verändert wurde. Die heutige, an den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen allgemein gebräuchliche Ausführungsform des Weender Verfahrens ist folgende[8]): 3 g der

4) Genaue Angaben sind hierüber im Original nicht gemacht, waren auch nicht mehr festzustellen.

5) Landw. Jahrb. 1877, Supplbd. S. 103.

6) Journ. f. d. Landw., 1881, **28**, 273.

7) Chem.-Ztg., **43**, Nr. 55.

8) Landw. Vers.-Stat. 1920, **95**, 29.

lufttrockenen Probe, die so fein gemahlen ist, daß sie leicht restlos durch ein 1 mm-Sieb fällt, werden in einem Becherglase — Porzellanschalen sind nicht so gut geeignet —, das bei 200 ccm eine Marke trägt, mit 50 ccm einer 5 %-igen Schwefelsäure und 150 ccm Wasser genau 30 Minuten über freier Flamme unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dann wird durch eine mit Asbest bedeckte Witt'sche Platte an der Saugpumpe filtriert und der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat muß vollkommen klar und frei von suspendierten Substanzteilchen sein. Dann wird der Rückstand in das Becherglas zurückgegeben und nunmehr genau 30 Minuten in gleicher Weise mit 50 ccm einer 5 %-igen Kalilauge und 150 ccm Wasser gekocht; darauf wird in gleicher Weise wie nach der Säurekochung filtriert, der Rückstand zunächst bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser und dann mit Azeton ausgewaschen. Danach wird der Rückstand in eine ausgeglühte Platinschale gebracht, 30 Minuten bei 105° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen, auf freier Flamme geglüht und nach vollständigem Verbrennen der organischen Substanz wieder gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt den Gehalt an Rohfaser an.

Bei den im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausgeführten Rohfaserbestimmungen nach dem eben beschriebenen Verfahren wurden die Kochungen statt im Becherglas in einem Porzellanbecher ausgeführt und am Schlusse der Bestimmung statt mit Azeton mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Filtration wurde mit Hilfe der Witt'schen Platte und Asbest durchgeführt.

c) Zusammensetzung der Weender Rohfaser: Nach dem vorbeschriebenen Verfahren erhält man Rohfasern, die je nach Art der untersuchten Futterstoffe eine sehr verschiedene chemische Zusammensetzung haben.

Man hatte dabei weniger die Absicht, eine möglichst reine Cellulose zu gewinnen, als eine einfache Methode aufzufinden, die es ermöglichte, ein gleiches Produkt zu erhalten, wie es als Unverdauliches vom Wiederkäuer im Kot ausgeschieden wird, und die, bei verschiedenen Untersuchungsstellen angewandt, die gleichen Ergebnisse lieferte. Man könnte sich auch mit diesem Rohfaserbegriff einverstanden erklären, wenn er den Gehalt der Zellmembran an Cellulose, Ligninen und Cutin quantitativ umschlösse. Das ist jedoch nicht der Fall, denn die nach Henneberg-Stohmann erhaltene Rohfaser enthält zwar den weitaus größeren Teil der in der Zellmembran vorhandenen Cellulose, jedoch sind die Lignine und das Cutin nur zum Teil darin

vorhanden, während ein anderer Teil davon herausgelöst ist. Da aber das Cutin nicht und die Lignine nur zum Teil vom animalischen Körper verdaut werden, ist die so erhaltene Rohfaser ein unvollkommener Ausdruck für das Unverdauliche der Futtermittel. Außerdem finden sich in der nach dem Weender Verfahren erhaltenen Rohfaser immer noch Anteile der Stickstoffsubstanz wie auch von Furfuroiden, wie Tollens und Düring[9]) und auch ich feststellen konnten.

Tollens und Düring fanden bei ihren Untersuchungen einzelner nach dem Weender Verfahren dargestellter Rohfasern bei verschiedenen Futtermitteln folgende Gehalte an Pentosanen:

| Untersuchungs-Gegenstand | Rohfaser n. Henneberg u. Stohmann % | Pentosane in der urspr. Subst. % | Pentosane in der Rohfaser % |
|---|---|---|---|
| Lupinenstroh | 54,35 | 20,83 | 9,01 |
| Roggenstroh | 48,62 | 29,09 | 11 01 |
| Kleeheu | 39,82 | 16,08 | 6,08 |
| Wiesenheu | 26,31 | 18,95 | 5,22 |

Bei der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffsubstanz in der Rohfaser nach Henneberg-Stohmann fand ich bei verschiedenen Futtermitteln in Prozenten der Gesamt-Stickstoffsubstanz der Futtermittel folgende Werte:

| Rohfaser aus | Roggenstroh | Wiesenheu | Erdnußmehl | Kakaoschalen |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoffsubstanz | 2,52% | 1,44% | 0,91% | 8,06% |

d) Mängel des Verfahrens: Da sowohl die Stickstoffsubstanz als auch die Furfuroide im Verlaufe der Futtermittelanalyse für sich bestimmt werden, erfährt ein Teil dieser Stoffe in der Rohfaser eine Doppelbestimmung, was bei der Beurteilung der Futtermittel zu Trugschlüssen hinsichtlich des Gehaltes an den sog. stickstoffreien Extraktstoffen Anlaß geben kann.

Diese Tatsachen sind um so verständlicher, als man bedenken muß, daß es sich bei dem Weender Verfahren ja nur um eine konventionelle Form der Erfassung einer bestimmten Stoffgruppe in den Futtermitteln und nicht um eine Erfassung bestimmter chemischer Verbindungen handelt.

9) Landw. Vers.-Stat. 1893, 42, 381 u. 398. Zeitschr. analyt. Chemie 1896, 194.

Schließlich darf bei der Beurteilung des Weender Verfahrens als einer konventionellen Methode nicht außer acht gelassen werden, daß, um einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten, man ganz genau den festgelegten Analysengang einzuhalten hat, unbekümmert darum, ob er den jeweiligen Verhältnissen angepaßt ist oder nicht. Es ist also ein cellulose- bzw. proteinreiches Futtermittel genau so zu behandeln, wie ein cellulose- bzw. proteinarmes. Daß diese Starrheit des Systems den Anforderungen des Analytikers nicht vollkommen gerecht werden kann, braucht wohl nicht näher erläutert zu werden. Diese Umstände haben auch dazu geführt, daß man andere Wege suchte, um das Unverdauliche in den Futtermitteln chemisch zu erfassen.

### 2. Andere Methoden zur Bestimmung der Rohfaser.

a) Hier seien erwähnt die Verfahren von M. Hönig[10]) und Gabriel 1891[11]), von denen der erstere die Futterstoffe mit Glycerin bei 210° und letzterer mit Glycerin und Kalilauge bei 180° behandelte. Auch sie erhielten eine Rohfaser, die noch ziemliche Mengen Pentosane enthielt, wie nachfolgende Werte zeigen:

Rohfaser nach dem Verfahren von Gabriel.

| Untersuchungs-Gegenstand | Pentosane in der Rohfaser |
|---|---|
| Lupinenstroh | 21,31 % |
| Roggenstroh | 33,42 „ |
| Kleeheu | 17,40 „ |
| Wiesenheu | 30,57 „ |

b) Verfahren von J. König (Glycerin-Schwefelsäure-Verfahren. Einen beträchtlichen Fortschritt in der Rohfaser-Bestimmung bedeutete das von J. König 1898[12]) ausgearbeitete Glycerin-Schwefelsäure-Verfahren. Da es immerhin noch einige Bedeutung hat, und auch von mir wiederholt im weiteren Verlaufe dieser Arbeit angewandt wurde, sei es hier beschrieben:

3 g lufttrockene Substanz werden in einer 500—600 ccm fassenden Porzellanschale mit 200 ccm Glycerin vom Spez.

10) Chem.-Ztg. 1890, **14**, 868.
11) Zeitschr. physiol. Chemie 1891, **16**, 370.
12) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, 1898, 1. 8.

Gewicht 1.23, welches 20 g Konz. Schwefelsäure in einem Liter enthält, versetzt durch Rühren mit einem Glasstab verteilt und in einem Autoklaven bei 137° = 3 atü eine Stunde lang gedampft. Darauf läßt man erkalten verdünnt den Inhalt der Schale mit Wasser auf ungefähr 400—500 ccm, kocht nochmals auf und filtriert heiß durch ein Asbestfilter. Den Rückstand auf dem Filter wäscht man mit ungefähr 400 ccm siedendheißem Wasser, dann mit heißem Alkohol (80—90 Vol.-%) und zuletzt mit einem erwärmten Gemisch von Alkohol und Äther aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Darauf wird das Asbestpolster mit der Rohfaser quantitativ in eine Platinschale gebracht, bei 105—107° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, weiter über freier Flamme vollständig verascht und zurückgewogen. Der Unterschied zwischen beiden Wägungen gibt die Menge der aschefreien Rohfaser an.

Man erhält nach diesem Verfahren von J. König eine praktisch fast pentosanfreie Rohfaser, während ihr Stickstoffsubstanz-Gehalt durchschnittlich etwas höher ist als der der Weender Rohfaser. Einige Beispiele seien hier angeführt:

Stickstoffsubstanz-Gehalt der Rohfaser nach:

| Untersuchungs-Gegenstand | Henneberg-Stohmann % | König % |
|---|---|---|
| Roggenstroh | 0,11 | 0,38 |
| Wiesenheu | 0,56 | 1,73 |
| Bohnenschrot | 0.28 | 3,04 |
| Rübenblätter | 2,12 | 4,79 |
| **Pentosan-Gehalt der Rohfaser** | | |
| Wiesenheu | 14,48 | 1,10 |
| Kakaoschalen | 8,03 | 0,67 |
| Reisfuttermehl | 1.06 | 0 67 |

Besonderen Wert erlangte diese pentosanfreie Rohfaser im Rahmen der Futtermittelanalyse dadurch, daß es B. Tollens[13]) gelang, eine Methode auszuarbeiten, die es ermöglichte, die Furfuroide (Pentosane) quantitativ zu bestimmen. Dadurch ließ sich der Begriff Rohfaser chemisch enger begrenzen, und gleichzeitig wurde aus der Gesamtheit der Stickstoff-freien Extraktstoffe eine neue Gruppe erfaßt und isoliert, nämlich die der Furfuroide.

13) Landw. Vers.-Stat. 1893, **42**, 381 u. 398. — Zeitschr. analyt. Chem. 1896, **35**, 194.

### 3. Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in der Zellmembran bzw. der Rohfaser.

a) Oxydations-Methode von Fr. Schulze: Ungefähr zur selben Zeit, als W. Henneberg und F. Stohmann, um in den Futtermitteln die Holzfaser bestimmen zu können, ihr Verfahren anwandten, arbeitete Fr. Schulze[14]) eine Methode der Holzfaserbestimmung aus, die darauf hinauslief, eine möglichst reine, ligninfreie Cellulose zu erhalten. Schulze beschritt hierbei einen ganz anderen Weg als Henneberg und Stohmann bei ihrem Verfahren; hatte doch Fr. Schulze, vielleicht unbewußt, ein ganz anderes Ziel bei seiner Holzfaserbestimmung. Während nämlich Henneberg und Stohmann durch ihre Methode das unverdauliche der Futtermittel bzw. das Unverdaute im Kot ganz allgemein erfassen wollten, kam es Fr. Schulze von vornherein darauf an, eine möglichst ligninfreie Cellulose als Endprodukt seiner Bestimmung zu erhalten. Seine Methode bestand darin, daß er auf das Analysengut nach Vorbehandlung mit Wasser, Alkohol und Äther ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorat einwirken ließ. Ganz abgesehen davon, daß das so erhaltene Produkt seiner chemischen Zusammensetzung nach nicht der Cellulose entsprach, kann das Verfahren dessen Durchführung sich auf sehr lange Zeit erstreckt[15]), für die praktische Verwendung im Untersuchungslaboratorium garnicht in Frage kommen. Auch enthielt die nach der Fr. Schulze'schen Methode erhaltene Cellulose (Holzfaser) noch größere Mengen Furfuroide, als die nach dem Weender Verfahren dargestellte Rohfaser, nämlich:

| Untersuchungs-Gegenstand | Pentosan-Gehalt der Rohfaser nach: Henneberg-Strohmann (Weender Verf.) % | Fr. Schulze % |
|---|---|---|
| Lupinenstroh | 9,01 | 16 20 |
| Roggenstroh | 11,01 | 27,04 |
| Kleeheu | 6,08 | 14,35 |
| Wiesenheu | 5,22 | 21,44 |

b) Andere Oxydations-Methoden: Andere Verfahren zur Erlangung einer reinen Cellulose, die ebenfalls wie das von Fr. Schulze ausgearbeitete auf Oxydations-Wirkung

14) Chem. Centrbl. 1857, 321; auch Councler: Chem.-Ztg. 1900, **24**, 368.
15) Landw. Vers.-Stat. 1871, **13**, 42.

beruhen, hatten auch nicht mehr Erfolg. Eine reine Cellulose lieferten sie alle nicht; außerdem waren sie meistens zu langwierig, da entweder infolge geringer Concentration der Reagenzien eine geringe Tiefenwirkung vorhanden und somit eine öftere Wiederholung nötig war, oder Cellulose bei stärkerer Concentration in größerem Maße mit angegriffen wurde. Diese Verfahren sind für den Agrikultur- und Nahrungsmittelchemiker nur von untergeordneter Bedeutung, da er ja keine reine Cellulose, sondern das Unverdauliche der Nahrungs- und Futtermittel schlechthin bestimmen will.

Es seien hier kurz genannt die Verfahren von Frémy und Terreil 1868[16]), H. Müller 1877[17]), Hoffmeister 1887[18]), Croß und Bevan[19]) und S. Zeisel und Stritar 1902[20]).

c) Neuere Auffassung über die Zusammensetzung der Zellmembran: In den verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen hat man verschiedene Formen der Cellulose vor sich. Dieses ergibt sich eigentlich als selbstverständlich, wenn man bedenkt, welche Funktionen der Cellulose in der Pflanze zukommen. Einmal tritt sie als Reservenährstoff, ein anderes Mal als tragendes Gerüst und schließlich als Behälter für Reservestoffe in Erscheinung. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung in den Arbeiten von E. Schulze, der in der Zellmembran die Anhydride verschiedener wahrer Zuckerarten: Mannan, Galactan und Glykosan nachwies und zeigte, daß diese durch 2—3%ige Mineralsäuren hydrolysiert werden. E. Schulze nannte diese Zellmembranstoffe Hemicellulosen.

Die Cellulose der Zellmembran kommt stets in Begleitung von Ligninen und Cutin vor. Wie nun die Arbeiten von J. König und E. Rump[21]) u. a. zeigen, handelt es sich hierbei nicht um eine chemische Verbindung von Cellulose mit Lignin und Cutin, sondern diese letzteren Stoffe sind mechanisch eingelagert, sodaß es möglich ist, diese Stoffe herauszulösen ohne daß eine Zerstörung der Struktur der Cellulose eintritt.

---

16) Bull. Soc. Chim. 1868, **9**, 439.
17) Vgl. Councler, Chem. Ztg. 1900, **24**, 368.
18) Landw. Jahrb. 1887, **17**, 240; Chem. Centr. 1888, 1211.
19) Journ. Chem. Soc. 1895, **55**, 199.
20) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1902, **36**, 1252.
21) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-mittel 1914, 28, 177.

## II. Die von J. König in Vorschlag gebrachte neue Untersuchungs-Methode.

Von dieser Auffassung ausgehend arbeitete J. König sein „Neues Verfahren zur chemischen Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel“ [22]) aus. König wollte damit eine genauere Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Stickstoff-freien Extraktstoffe erreichen, sowie auch dessen, was wir bisher unter dem Begriff Rohfaser zusammengefaßt haben.

### 1. Arbeitsgang dieser Methode.

Das neue Verfahren von J. König besteht im wesentlichen darin, daß er zunächst das zu untersuchende Material trocknet und mit Äther extrahiert. Hierbei befreit er das Analysengut zunächst von Fett, Wachs und Chlorophyll sowie von anderen Stoffen. Dann zieht er das so behandelte Material mit kaltem Wasser aus, und er erhält die Säuren, Dextrine und Zuckerarten. Um nun noch die Orthocellulose von den Hemicellulosen, den Hemipentosanen und den leichtlöslichen Hemiligninen zu trennen, kocht er die Substanz weiter mit 2%iger Salzsäure und löst damit die Stärke und die eben genannten Stoffe heraus. Den Rückstand sieht er als Orthocellulose in Begleitung von Lignin, Cutin und Suberin an. Aus diesem letzteren Rückstande löst er die Orthocellulosse zunächst mit 72%iger Schwefelsäure oder Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 heraus und trennt das Lignin vom Cutin und Suberin durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.

### 2. Prüfung des Verhaltens der Futter- und Nahrungsmittel gegen verdünnte Säuren.

Wir hätten also in dieser König'schen Futtermitteluntersuchung eine Methode, die uns weitgehendst Aufschluß gibt über die Zusammensetzung des Analysengutes, besonders über die Zusammensetzung der Zellmembran der Futtermittel. Um zu prüfen, inwieweit durch die geforderte Kochung mit verdünnter Salzsäure eine Trennung der verschiedenen Bestandteile der Zellmembran ermöglicht wird, habe ich verschiedene Futtermittel der Kochung mit verdünnter Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen unterworfen.

Der Hergang ganz allgemein war kurz folgender:

---

22) Verlg. von P. Parey, Berlin 1930.

3 g lufttrockene oder eine 3 g lufttrockener Substanz entsprechende Menge des bei 105 –107° getrockneten und mit Äther extrahierten Futtermittels wurden am Rückflußkühler mit einer gewissen Menge Mineralsäure (in diesem Falle ausschl. Salzsäure) von bestimmter Konzentration bestimmte Zeiten gekocht und durch einen vorher bei 105—107° getrockneten und gewogenen Glas-Sintertiegel (Schott & Gen., Jena 2 G 3) filtriert. Dann wurde mit 50 ccm der vorher zum Kochen verwandten Salzsäure, hierauf bis zum Verschwinden der Säurereaktion gründlich mit kochendem und mit kaltem Wasser und schließlich mit je 50 ccm Alkohol (80—90 Vol.-%) und Äther ausgewaschen. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 105 107° getrocknet und zur Wägung gebracht. Die Werte für die Rückstände sind ausgedrückt in %, berechnet auf lufttrockene Ausgangssubstanz. Da die Filtration nach den ersten Kochungen Schwierigkeiten bereitete, ließ ich den Kochrückstand im Kochkolben etwas absitzen, dekantierte die Flüssigkeit und ließ sie 6 –8 Stunden stehen. Zuerst wurde die klare Flüssigkeit durch den Tiegel gegeben, dann der Rückstand der Kochung und zuletzt der Bodensatz der Flüssigkeit mit heißer Salzsäure von vorher angewandter Konzentration in den Tiegel gespült. Die Anwendung einer starken Saugpumpe war erforderlich.

Zunächst wurden nach diesem Verfahren Roggenstroh, Wiesenheu, Weizenbollmehl, Weizennachmehl, Runkelrüben, Fichten- und Eichenholz untersucht. Während die beiden letztgenannten Substanzen in Form von Sägemehl, das durch ein 1 mm-Sieb gerührt worden war, vorlagen, wandte ich die übrigen Substanzen in gemahlener Form an. Zur Untersuchung gelangten bei Roggenstroh, Wiesenheu und Runkelrüben je 3 g lufttrockene Substanz, während Weizenbollmehl, Weizennachmehl, Fichten- und Eichenholz in einer 3 g lufttrockener Ursubstanz entsprechenden, entfetteten und getrockneten Menge zur Verwendung kamen. Weizenbollmehl und Weizennachmehl waren mit Äther, Fichten- und Eichenholz mit Benzol-Alkohol-Gemisch 1:1 extrahiert worden. Diese Substanzmengen wurden zunächst mit 200 ccm 1%iger Salzsäure in einem 500 ccm fassenden Rundkolben mit kurzem Halse am Rückflußkühler gekocht.

a) Einfluß verschiedener Dauer der Einwirkung: Um zu erfahren, welchen Einfluß die Dauer der Kochung mit Salzsäure auf das Analysengut hat, wurde diese auf 1, 2 und 3 Stunden, teilweise auch auf 6 Stunden ausgedehnt. Für die Rückstände, die alle mehr oder weniger dunkel gefärbt

waren, wurden folgende Werte gefunden, berechnet auf lufttrockene Ursubstanz:

| Untersuchungs-Gegenstand: | Rückstände (%) bei einer Kochdauer von 1 Std. | 2 Std. | 3 Std. | 6 Std. |
|---|---|---|---|---|
| Roggenstroh | 64,86 | 63,10 | 62,40 | — |
| Wiesenheu | 40,06 | 38.80 | 39,10 | — |
| Weizenbollmehl | 13.30 | 12,48 | 12,05 | 10.88 |
| Runkelrüben | 8,00 | 7,70 | 7,63 | — |
| Weizennachmehl | 7,78 | 7,10 | 6,61 | 5,61 |
| Fichtenholz | — | 65.56 | 64,16 | 61,30 |
| Eichenholz | — | 59,63 | 57,86 | — |

Diese Werte liegen fast alle weit über den Rohfaserwerten, die man nach Henneberg und Stohmann wie auch nach der König'schen Glycerin-Methode erhält, wie ein Vergleich mit nachfolgender Tabelle zeigt:

| Untersuchungs-Gegenstand | Rohfaserwerte nach Henneberg-Stohmann % | König % |
|---|---|---|
| Roggenstroh | 50,00 | 44,95 |
| Wiesenheu | 27,75 | 25,73 |
| Weizenbollmehl | 7,53 | 8,47 |
| Runkelrüben | 6,14 | 5,97 |

b) Einfluß verschiedener Säure-Konzentration: Es wurde nun neues Analysengut mit stärkerer 2- und 3%iger Salzsäure unter denselben Bedingungen behandelt. Es ergaben sich folgende Werte:

| Untersuchungs-Gegenstand: | Kochrückstände bei verschieden langer Kochung mit 2 %- und 3 %iger Salzsäure. Kochdauer 1 Stunde 2%HCl % | 1 Stunde 3%HCl % | Kochdauer 2 Stunden 2%HCl % | 2 Stunden 3%HCl % | Kochdauer 3 Stunden 2%HCl % | 3 Stunden 3%HCl % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Roggenstroh | 62,64 | 60,06 | 60,00 | 58.81 | 58,63 | 57.86 |
| 2. Wiesenheu | 38,90 | 38,33 | 38,26 | 37,80 | 36.20 | 35,66 |
| 3. Weizenbollmehl | 13,11 | 12,86 | 12,30 | 11,76 | 11,80 | 11.31 |
| 4. Runkelrüben | 7,83 | 7,46 | 7,60 | 7,43 | 7,36 | 7,26 |
| 5. Weizennachmehl | 8,53 | 7,88 | 7,28 | 6.80 | 6,35 | 6,15 |
| 6. Fichtenholz | — | — | 63,93 | 61,23 | 61,46 | 59,50 |
| 7. Eichenholz | — | — | 56,71 | 54,66 | 54,76 | 53,00 |

Auch diese Werte liegen fast sämtlich über den nach dem Weender Verfahren und nach dem König'schen Verfahren mit Glycerin-Schwefelsäure erhaltenen Rohfaserwerten. Nach den Ergebnissen der beiden Versuchsreihen mit 1-, 2- und 3%iger Salzsäure scheint die Menge des Rückstandes mehr von der Dauer der Kochung als von der Stärke der Säure abhängig zu sein.

Bei der folgenden Versuchsreihe dehnte ich daher die Dauer der Kochung bis auf 24 Stunden aus. Es wurde die Substanz mit 200 ccm 2%iger Salzsäure behandelt. Die Kochungen wurden bis zu 24 Stunden ununterbrochen fortgesetzt. Das zu behandelnde Material bestand aus einem rohfaserreichen und einem rohfaserarmen Futtermittel, nämlich aus Roggenstroh und aus Weizenbollmehl. Es kamen in Anwendung von Roggenstroh 3 g lufttrockene, von Weizenbollmehl 2,478 g entfettete und getrocknete Substanz. Für jede Kochung wurde neues Material in der angegebenen Menge eingewogen. Für die Rückstände ergaben sich folgende Werte:

| bei einer Kochdauer von | Rückstände bei Roggenstroh % | Weizenbollmehl % |
|---|---|---|
| 6 Stunden | 55,86 | 10,66 |
| 9 „ | 54 61 | 9,95 |
| 12 „ | 54,10 | 9,25 |
| 15 „ | 52,80 | 9,76 |
| 18 „ | 53,83 | 9,56 |
| 21 „ | 52,40 | 9,53 |
| 24 „ | 52,40 | 9,46 |

Wir sehen hier, im Vergleich mit den Ergebnissen der vorhergehenden Versuchsreihe, daß eine 6stündige Kochung mit 2%iger Salzsäure bei Roggenstroh und Weizenbollmehl ungefähr die gleiche Wirkung hat wie eine 3stündige Kochung mit 3%iger Säure. Jedoch sind die Rückstände der 24stündigen Kochung bei weitem größer, als man nach der Erfahrung bei der 6stündigen Kochung hätte erwarten sollen. Diese Beobachtung ließ vermuten, daß die Säure nach einer bestimmten Kochzeit teilweise abgestumpft, oder mit Gelöstem so stark gesättigt war, daß eine weitere lösende Wirkung nicht mehr stattfand.

c) Einfluß verschiedener Mengen der angewandten Säure: Um festzustellen, wie sich der Rückstand gegen neue Mengen des angewandten Lösungsmittels ver-

hielt, boten sich zwei Möglichkeiten; entweder das Lösungsmittel wurde nach einer bestimmten Kochzeit erneuert, oder die Menge des Lösungsmittels wurde vergrößert.

α) Ich wählte zunächst den ersteren Weg. Der getrocknete und gewogene Rückstand der 24stündigen Kochung wurde quantitativ aus dem Glas-Sintertiegel in den Kochkolben zurückgebracht, mit neuen 200 ccm 2%iger Salzsäure 2½ Stunden gekocht und in derselben Weise weiter behandelt wie vorher. Ich erhielt so als Rückstand bei Roggenstroh 49,30% und bei Weizenbollmehl 8,53%. Zum Vergleich seien hier die Rückstände der 3stündigen und 24stündigen Kochung mit 2%iger Salzsäure angeführt:

| Behandlungsart | Rückstand bei Roggenstroh % | Rückstand bei Weizenbollmehl % |
|---|---|---|
| Substanz 3 Stunden gekocht | 58,63 | 11,80 |
| „ 24 „ „ | 52.40 | 9.46 |
| Rückstand der 24 Stunden-Kochung nach Erneuerung der Säure weitere 2½ Stunden gekocht | 49,30 | 8.53 |

Das bedeutet also: In dem Rückstand der 3stündigen Kochung, verglichen mit dem Rückstand der 24stündigen, also bei einer 8fachen Dauer der Kochung, waren noch lösungsfähig

bei Roggenstroh 10,60% und bei Weizenbollmehl 19,80%.

Demgegenüber wurden durch erneuertes Lösungsmittel aus dem Rückstand der 24stündigen Kochung herausgelöst bei

Roggenstroh 5,80% } des Rückstandes der
und bei Weizenbollmehl 9,70% } 24 Stunden-Kochung.

Die gleiche Behandlung, d. h. die wiederholte Kochung des bei der vorhergehenden Kochung mit neuer Säure gewogenen Rückstandes führte ich nun noch einige Male durch. Zunächst bei Roggenstroh und Weizenbollmehl, später auch bei Runkelrüben und Rübenblättern. Es ergab sich, daß jede neue Kochung mit frischem Lösungsmittel eine Abnahme des jeweiligen Rückstandes zur Folge hatte. Nach 7maligem Kochen mit neuen 200 ccm 2%iger Salzsäure (Kochdauer je 2½ Stunden) erhielt ich einen Rückstand, der bei Roggenstroh 40,26% und bei Weizenbollmehl 6,40% der lufttrockenen Ausgangssubstanz ausmachte.

Als Ausgangsprodukte wurden bei Roggenstroh und Weizenbollmehl die Rückstände der 24stündigen ununterbrochenen

Kochung mit 200 ccm 2%iger Salzsäure genommen. Bei sämtlichen Versuchen wurden 3,000 g lufttrockene Substanz — beim Bollmehl 2,480 g entfetteter und getrockneter Substanz entsprechend — und 200 ccm 2, 5 bzw. 10%ige Salzsäure verwendet. Die Bezeichnung „Rohfaserwerte" in den graphischen Darstellungen bezeichnet den Bereich der Rohfaserwerte nach Henneberg-Stohmann, König, v. Fellenberg und Kürschner-Hanak.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen I—III zusammengestellt und in Figur 1 und 2 graphisch dargestellt worden, wobei auf der Abszisse die Anzahl der Kochungen von je 2½ Stunden mit 200 ccm Salzsäure und auf der Ordinate die Werte der jeweils nach den einzelnen Kochungen verbleibenden Rückstände eingetragen worden sind.

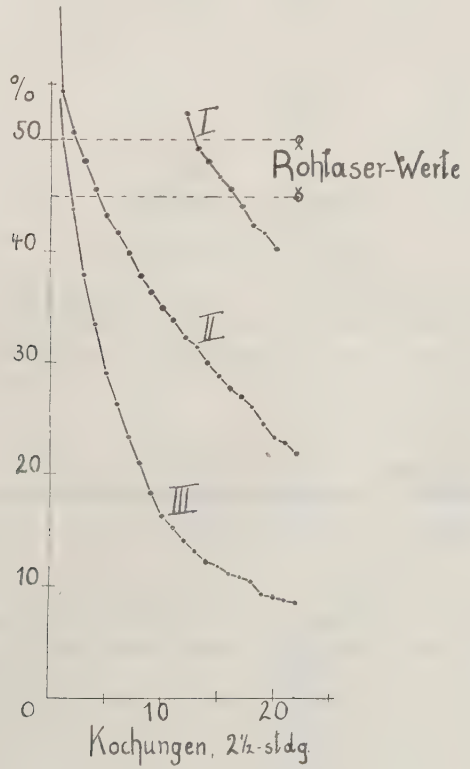


Fig. 1 Roggenstroh

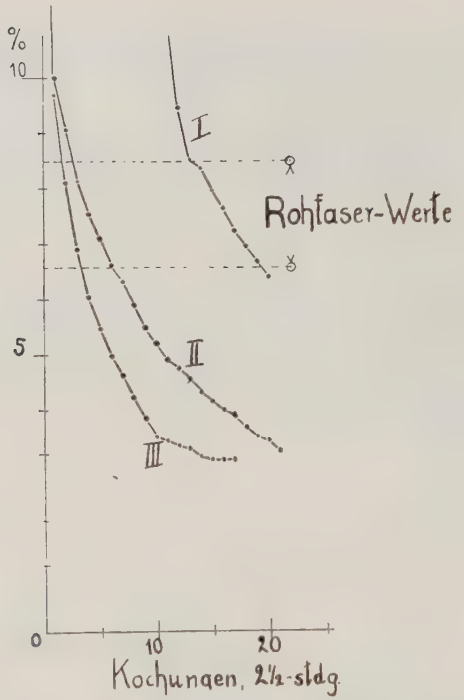


Fig. 2 Weizenbollmehl

Bei der Behandlung mit 2%iger Salzsäure ergeben diese Eintragungen eine stetig fallende Linie (Kurve I d. Fig. 1 u. 2). die auch im Bereich der Rohfaserwerte, die man nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden erhält, keinerlei Besonderheiten aufweist.

Tabelle I.

Ergebnisse der Versuche mit 2%iger Salzsäure

| Nach der Kochung | a) Roggenstroh-Rückstände | | b) Weizenbollmehl-Rückstände | |
|---|---|---|---|---|
| | in % der Substanz | Abnahme % | in % der Substanz | Abnahme % |
| Kochung 1 | 52,4*) | — | 9,5*) | — |
| „ 2 | 49,3 | 3,1 | 8,5 | 1,0 |
| „ 3 | 48,1 | 1,2 | 8,4 | 0,1 |
| „ 4 | 46,7 | 1,4 | 8,0 | 0,4 |
| „ 5 | 45,6 | 1,1 | 7,6 | 0,4 |
| „ 6 | 44,1 | 1,5 | 7,2 | 0,4 |
| „ 7 | 42,3 | 1,8 | 7,0 | 0,2 |
| „ 8 | 41,7 | 0,6 | 6,7 | 0,3 |
| „ 9 | 40,3 | 1,4 | 6,4 | 0,3 |

*) 24stündige Kochung

Um nun zu sehen, ob man durch Einwirkung stärkerer Säure zu einem Produkt gelangt, das durch weitere Kochung mit Salzsäure nicht mehr oder in nur ganz geringem Maße löslich ist, ließ ich zunächst 5%ige und dann 10%ige Salzsäure auf die beiden Ausgangsprodukte Roggenstroh und Weizenbollmehl bei denselben Versuchsbedingungen einwirken. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen II und III zusammengestellt und in den Kurven II und III der Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

Ergebnisse der Versuche mit 5%iger Salzsäure

| Nach der Kochung | a) Roggenstroh-Rückstände | | b) Weizenbollmehl-Rückstände | |
|---|---|---|---|---|
| | in % der Substanz | Abnahme % | in % der Substanz | Abnahme % |
| Kochung 1 | 54,4 | — | 10,0 | — |
| „ 2 | 50,7 | 3,7 | 9,1 | 0,9 |
| „ 3 | 48,1 | 2,6 | 8,1 | 1,0 |
| „ 4 | 45,6 | 2,5 | 7,6 | 0,5 |
| „ 5 | 43,2 | 2,4 | 7,1 | 0,5 |
| „ 6 | 41,7 | 1,5 | 6,6 | 0,5 |
| „ 7 | 39,9 | 1,8 | 6,3 | 0,3 |
| „ 8 | 37,8 | 2,1 | 5,9 | 0,4 |
| „ 9 | 36,4 | 1,4 | 5,5 | 0,4 |
| „ 10 | 35,0 | 1,4 | 5,2 | 0,3 |
| „ 11 | 33,9 | 1,1 | 4,9 | 0,3 |
| „ 12 | 32,3 | 1,7 | 4,8 | 0,1 |
| „ 13 | 31,5 | 0,8 | 4,6 | 0,2 |
| „ 14 | 30,0 | 1,5 | 4,3 | 0,3 |
| „ 15 | 28,9 | 1,1 | 4,2 | 0,1 |
| „ 16 | 27,8 | 1,1 | 4,1 | 0,1 |
| „ 17 | 27,0 | 0,8 | 4,0 | 0,1 |
| „ 18 | 26,1 | 0,9 | 3,9 | 0,1 |
| „ 19 | 24,6 | 1,3 | 3,7 | 0,2 |
| „ 20 | 23,4 | 1,2 | 3,5 | 0,2 |
| „ 21 | 22,9 | 1,5 | 3,5 | 0,0 |
| „ 22 | 21,9 | 1,0 | 3,3 | 0,2 |

Hierbei zeigte sich, daß, wie zu erwarten war, bei Anwendung von 5%iger Säure eine schnellere Lösung der löslichen Bestandteile eintrat, und daher die Kurve steiler abfallend wird, daß aber selbst nach der 20. und 21. Kochung eine wesentliche Richtungsänderung nicht auftritt, d. h. die Lösung noch nicht zu einem Abschluß gekommen ist. Ich steigerte daher die Konzentration des Lösungsmittels nochmals, indem statt mit 5%iger nunmehr mit 10%iger Salzsäure gearbeitet wurde. Wie vorauszusehen war, fiel die nun erhaltene Kurve noch steiler ab, es

trat nach der 10. Kochung schon eine gewisse Richtungsänderung ein, dergestalt, daß die Rückstände von der Säure weniger angegriffen wurden als vorher. Diese Vorgänge sind dargestellt in der Tabelle III und in den Kurven III Fig. 1 und 2.

Tabelle III.

Ergebnisse der Versuche mit 10%iger Salzsäure

| Nach der Kochung | a) Roggenstroh-Rückstände | | b) Weizenbollmehl-Rückstände | |
|---|---|---|---|---|
| | in % der Substanz | Abnahme % | in % der Substanz | Abnahme % |
| Kochung 1 | 50,1 | — | 9,7 | — |
| „ 2 | 43,8 | 6,3 | 8,1 | 1,6 |
| „ 3 | 37,9 | 5,9 | 6,9 | 1,2 |
| „ 4 | 33,5 | 4,4 | 6,0 | 0,9 |
| „ 5 | 29,1 | 4,4 | 5,5 | 0,5 |
| „ 6 | 26,3 | 2,8 | 5,0 | 0,5 |
| „ 7 | 23,4 | 2,9 | 4,6 | 0,4 |
| „ 8 | 21,0 | 2,4 | 4,2 | 0,4 |
| „ 9 | 18,3 | 2,7 | 3,9 | 0,3 |
| „ 10 | 16,3 | 2,0 | 3,6 | 0,3 |
| „ 11 | 15,3 | 1,0 | 3,5 | 0,1 |
| „ 12 | 14,1 | 1,2 | 3,4 | 0,1 |
| „ 13 | 13,2 | 0,9 | 3,3 | 0,1 |
| „ 14 | 12,3 | 0,9 | 3,2 | 0,1 |
| „ 15 | 11,9 | 0,4 | 3,2 | 0,0 |
| „ 16 | 11,2 | 0,7 | 3,1 | 0,1 |
| „ 17 | 10,9 | 0,3 | 3,1 | 0,0 |
| „ 18 | 10,5 | 0,4 | 3,1 | 0,0 |
| „ 19 | 9,3 | 1,2 | — | — |
| „ 20 | 9,1 | 0,2 | | |
| „ 21 | 8,8 | 0,3 | – | |
| „ 22 | 8,6 | 0,2 | — | – |

Bei Anwendung von 200 ccm des 10%igen Lösungsmittels mußte ich diese bei Roggenstroh 22 mal und bei Weizenbollmehl 16 mal erneuern, um zu einigermaßen konstanten Endwerten zu gelangen, die aber nunmehr 8,60% bei Roggenstroh und 3,10% bei Weizenbollmehl betrugen, Werte, die weit unter den nach Henneberg und Stohmann ermittelten Rohfaserwerten (50,00% und 7,53%) lagen.

β) Um nun festzustellen, ob man durch eine größere Menge Lösungsmittel unter sonst den gleichen Versuchsbedingungen schneller zu einem nicht mehr oder doch sehr schwer löslichen Endprodukt kommen kann, ließ ich die 3fache Menge (600 ccm) Lösungsmittel auf Roggenstroh, Weizenbollmehl, Runkelrüben und Rübenblätter einwirken. Außerdem setzte ich die Kochdauer von 2½ Stunden teilweise auf 5 Stunden

herauf. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen IV, V, VI, VII und den Fig. 3, 4, 5, 6 dargestellt.

Bei Roggenstroh (Fig. 3) wurden 600 ccm 10%iger Salzsäure angewandt. Es zeigte sich, daß zwar im Vergleich zu der Versuchsanordnung mit 200 ccm 10%iger Säure eine größere Abnahme der jeweils behandelten Rückstände zu verzeichnen war, jedoch nicht in dem Maße, wie es die 3fache Menge des Lösungsmittels erwarten ließ. Während bei 200 ccm Lösungsmittel 17 Kochungen zu 2½ Stunden erforderlich waren, um das Ausgangsprodukt bis auf einen Rückstand von ungefähr 10% zu lösen, mußte bei 600 ccm 10 mal bei 2½stündiger Kochzeit die Säure erneuert werden, um einen gleich großen Rückstand zu erhalten. Es gelang auch hier nicht, zu einem Endprodukt zu gelangen, das bei weiteren Kochungen keine Löslichkeit mehr zeigte; denn wie die Fig. 3 zeigt, ist nach jeder Kochung eine erneute Abnahme des behandelten Rückstandes zu beobachten.

Tabelle IV.

Ergebnisse der Versuche mit 600 ccm 10 %iger Salzsäure

| Nach der Kochung | Dauer | Roggenstroh-Rückstände in % der Substanz | Abnahme % |
|---|---|---|---|
| Kochung 1 | 2½ Stunden | 51,4 | |
| „ 2 | „ „ | 40,0 | 11,4 |
| „ 3 | „ „ | 32,7 | 7,3 |
| „ 4 | „ „ | 26,5 | 6,2 |
| „ 5 | „ „ | 21,6 | 4,9 |
| „ 6 | „ „ | 18,5 | 3,1 |
| „ 7 | „ „ | 16,5 | 2,0 |
| „ 8 | „ „ | 14,0 | 2,5 |
| „ 9 | „ „ | 12,0 | 2,0 |
| „ 10 | „ „ | 10,2 | 1,8 |
| „ 11 | „ „ | 9,4 | 0,8 |
| „ 12 | „ „ | 8,4 | 1,0 |
| „ 13 | 5 „ | 7,4 | 1,0 |
| „ 14 | „ „ | 6,7 | 0,7 |
| „ 15 | „ „ | 6,3 | 0,4 |
| „ 16 | „ „ | 6,1 | 0,2 |
| „ 17 | „ „ | 6,0 | 0,1 |
| „ 18 | „ „ | 5,9 | 0,1 |
| „ 19 | „ „ | 5,7 | 0,1 |
| „ 20 | „ „ | 5,6 | 0,2 |
| „ 21 | „ „ | 5,5 | 0,1 |
| „ 22 | „ „ | 5,4 | 0,1 |
| „ 23 | „ „ | 5,2 | 0,2 |
| „ 24 | „ „ | 5,0 | 0,2 |
| „ 25 | „ „ | 5,0 | 0 0 |
| „ 26 | „ „ | 4,8 | 0,2 |
| „ 27 | „ „ | 4,8 | 0,0 |
| „ 28 | „ „ | 4,6 | 0,2 |

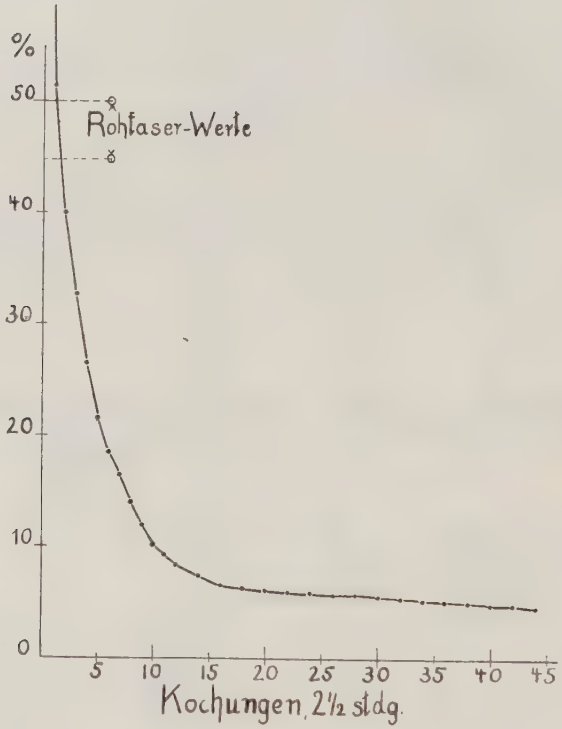


Fig. 3 Roggenstroh

Bei Weizenbollmehl (Fig. 2, Kurve III) schien bei 3,1 % ein Produkt erreicht zu sein, bei dem eine weitere wesentliche Lösung nicht mehr stattfand, doch zeigen Tabelle V und Fig. 4, daß bei einer Vergrößerung der Menge des Lösungsmittels (Kurve I in Fig. 4) und einer Verlängerung der Kochdauer (Kurve II in Fig. 4) noch eine weitere Lösung eintrat.

Tabelle V.

Ergebnisse der Versuche mit 600 ccm 10 %iger Salzsäure

| Nach der Kochung | Dauer | Weizenbollmehl- Rückstände in % der Substanz | Abnahme % | Dauer | Rückstände in % der Substanz | Abnahme % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochung 1 | 2½ Stunden | 8,4 | — | 5Stunden | 9,2 | — |
| „ 2 | „ „ | 7,6 | 0,8 | „ „ | 7,3 | 1,9 |
| „ 3 | „ „ | 7,0 | 0,6 | „ „ | 6,6 | 0,7 |
| „ 4 | „ „ | 6,6 | 0,4 | „ „ | 5,7 | 0,9 |
| „ 5 | „ „ | 6,2 | 0,4 | „ „ | 4,7 | 1,0 |
| „ 6 | „ „ | 6,0 | 0,2 | „ „ | 4,1 | 0,6 |
| „ 7 | „ „ | 5,5 | 0,5 | „ „ | 3,6 | 0,5 |
| „ 8 | „ „ | 5,1 | 0,4 | „ „ | 3,3 | 0,3 |
| „ 9 | 5 „ | 4,7 | 0,4 | „ „ | 3,1 | 0,2 |
| „ 10 | „ „ | 4,3 | 0,4 | „ „ | 2,8 | 0,3 |
| „ 11 | „ „ | 3 9 | 0,4 | | | |
| „ 12 | „ „ | 3,6 | 0,3 | | | |
| „ 13 | „ „ | 3,3 | 0,3 | | | |
| „ 14 | 2½ „ | 3,3 | 0,0 | | | |
| „ 15 | 5 „ | 3,0 | 0,3 | | | |

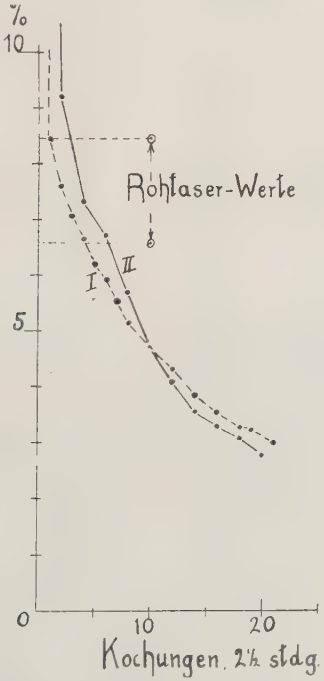


Fig. 4 Weizenbollmehl

Dieselben Erscheinungen zeigten sich bei der Behandlung von Runkelrüben und Rübenblättern (Tabelle VI u. Fig. 5 u. 6).

Tabelle VI.

Ergebnisse der Versuche mit 600 ccm 5%-iger Salzsäure.

| Nach der Kochung | Dauer | a) Runkelrüben-Rückstände | | b) Rübenblätter-Rückstände | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | in % der Substanz | Abnahme % | in % der Substanz | Abnahme % |
| Kochung 1 | 2½ Stunden | 6,8 | — | 15,9 | — |
| „ 2 | 5 „ | 6,1 | 0,7 | 13,5 | 2,4 |
| „ 3 | 2½ „ | 5,9 | 0,2 | 12,6 | 0,9 |
| „ 4 | 5 „ | 5,3 | 0,6 | 11 8 | 0,8 |
| „ 5 | 5 „ | 4,6 | 0,7 | 10,4 | 1,4 |
| „ 6 | 5 „ | 4,2 | 0,4 | 9,4 | 1,0 |
| „ 7 | 2½ „ | 4,1 | 0,1 | 9,0 | 0,4 |
| „ 8 | 5 „ | 3,8 | 0,3 | 7,6 | 1,4 |
| „ 9 | 5 „ | 3,5 | 0,3 | 7,3 | 0,3 |
| „ 10 | 5 „ | 3,2 | 0,3 | 6,9 | 0,4 |
| „ 11 | 5 „ | 2,9 | 0,3 | 6,3 | 0,6 |
| „ 12 | 5 „ | 2,7 | 0,2 | 6,1 | 0,2 |
| „ 13 | 5 „ | 2,5 | 0,2 | 5,8 | 0,3 |
| „ 14 | 5 „ | 2,3 | 0,2 | 5,5 | 0,3 |

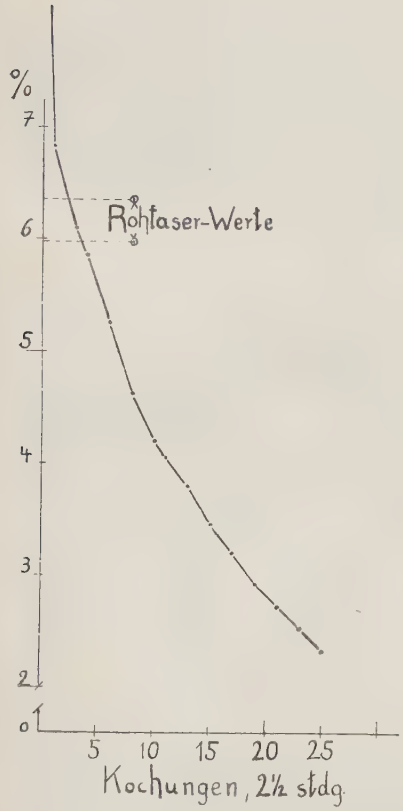


Fig. 5
Runkelrüben

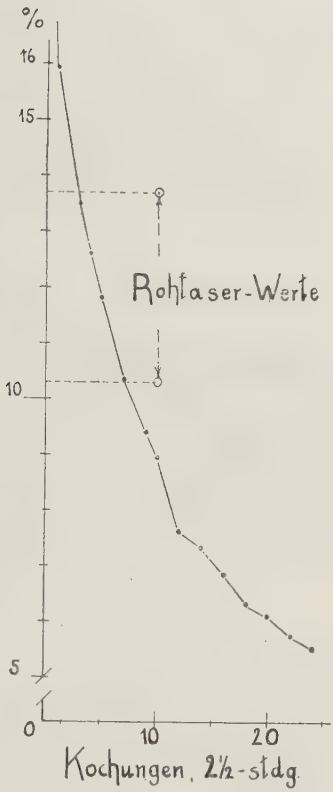


Fig. 6
Rübenblätter

Da diese zahlreichen, aufeinanderfolgenden Kochungen sehr zeitraubend sind, und es sich gezeigt hatte, daß mit höherer Säure-Konzentration eine schnellere Lösung eintritt, versuchte ich, die Lösung mit einer 20 %-igen Salzsäure als Lösungsmittel durchzuführen. Während der Kochung entwickelten sich dabei aber starke Salzsäuredämpfe. Außerdem schlug sich in dem Rückflußkühler zunächst ein violettes Destillationsprodukt nieder, das bei Luftzutritt schwarz wurde und sich weder in konz. Schwefelsäure noch in Äther, Alkohol, Chloroform oder Benzol löste. Dieses Produkt, das sich in Gestalt eines dünnen Häutchens an der Innenwand des Kühlrohres sehr festsetzte, wies unter dem Mikroskop blasige Struktur auf. Es schien sich um eine sehr stark kohlenstoffhaltige Substanz zu handeln, wenn nicht um Kohlenstoff selbst.

Außerdem zeigte das behandelte Analysengut verkohlungsartige Veränderungen, sodaß es zu einer weiteren Verarbeitung im Sinne der vorhergehenden Versuche nicht mehr geeignet war.

Um nun doch 20 %-ige Salzsäure in Anwendung bringen zu können, verwendete ich nicht die ursprüngliche Substanz sondern die Rückstände von Roggenstroh und Weizenbollmehl. die ich nach der 9. Kochung mit 200 ccm 2 %-iger Salzsäure erhalten hatte (s. Tabelle I u. Kurve I in Fig. 1 u. 2).

Tabelle VII.

Ergebnisse der Versuche mit 600 ccm 10- und 20 %iger Salzsäure.

| Nach der Kochung | Säurestärke | a) Roggenstroh-Rückstände*) in % der Substanz | a) Roggenstroh-Rückstände*) Abnahme % | b) Weizenbollmehl-Rückstände*) in % der Substanz | b) Weizenbollmehl-Rückstände*) Abnahme % |
|---|---|---|---|---|---|
| Kochung 1 | 10%ig | 29,1 | 11,2 | 4,4 | 2,0 |
| „ 2 | 20 „ | 10,3 | 18,8 | 3,3 | 1,1 |
| „ 3 | 20 „ | 8,7 | 1,6 | 3,0 | 0,3 |
| „ 4 | 20 „ | 8,6 | 0,1 | 2,9 | 0,1 |
| „ 5 | 20 „ | 8,2 | 0,4 | 2,6 | 0,3 |

*) Rückstand der 9. Kochung mit 200 ccm 2 % iger Salzsäure s. Tabelle I.

Wie nun die graphische Darstellung dieser Versuchsreihe die Kurve I in Fig. 7 und 8 zeigt, war in den beiden zur erneuten Behandlung vorliegenden Rückständen mit 10%-iger Salzsäure noch sehr viel lösungsfähige Substanz enthalten, wogegen dies bei der Behandlung mit 2 %-iger Salzsäure in dem Maße nicht der Fall war. Während nämlich nach der letzten Kochung mit 200 ccm 2 %-iger Salzsäure bei Roggenstroh 3,36 % und bei Weizenbollmehl 4,19 % des Rückstandes der vorhergegangenen Kochung löslich waren, zeigte sich, daß nach der darauffolgenden Kochung mit 600 ccm 10 %-iger Salzsäure bei Roggenstroh noch 27,82 % und bei Weizenbollmehl noch 30,78 % des Rückstandes der letzten Kochung mit 2 %-iger Säure sich als lösungsfähig erwiesen. Bei der darauffolgenden Behandlung mit 20 %-iger Salzsäure wurden wieder beträchtliche Mengen des Rückstandes der vorhergegangenen Kochung mit 10 %-iger Säure gelöst, und zwar bei Roggenstroh 64,69 % und bei Weizenbollmehl 26,41 %. Die weiteren Kochungen mit 20 %-iger Säure zeigen zwar geringere Abnahmen des jeweils behandelten Rückstandes. jedoch ist auch hier ein stetiges Fallen der Kurve zu beobachten

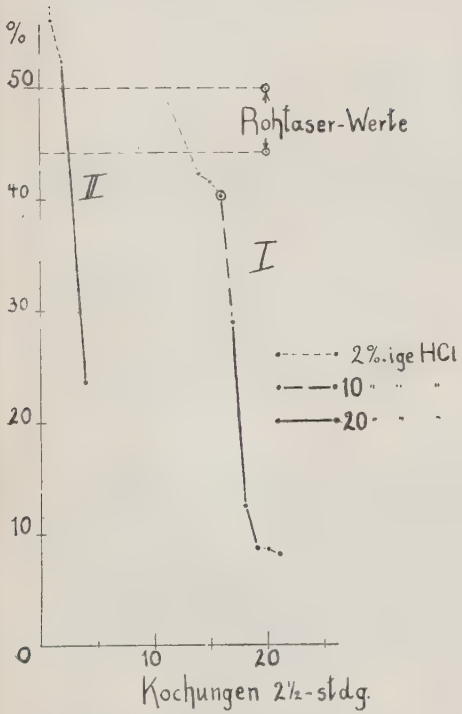


Fig. 7
Roggenstroh

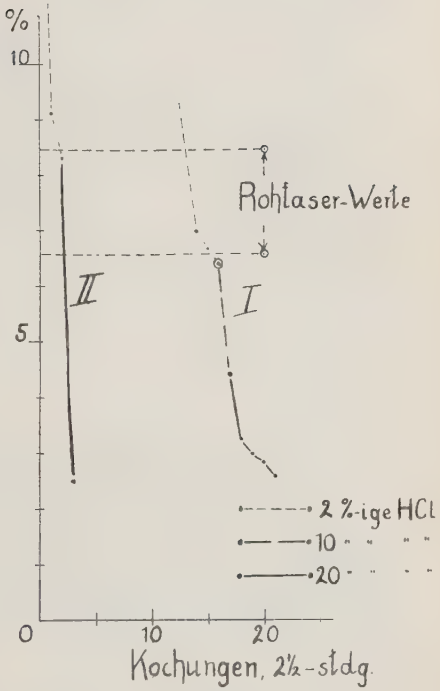


Fig. 8
Weizenbollmehl

Ich setzte nun einen neuen Versuch an, indem ich die beiden vorgenannten Substanzen zunächst mit 600 ccm 2 %-iger Salzsäure kochte. Nach der 2. Kochung erhielt ich schon einen Rückstand, der bei Roggenstroh 52,30 % und bei Weizenbollmehl 8,30 % der Ausgangssubstanz ausmachte (s. Kurve II in Fig. 7 u. 8).

Eine darauffolgende Kochung mit 20 %-iger Säure ergab bei Roggenstroh 23,63 % und bei Weizenbollmehl 2,53 % der lufttrockenen Ausgangssubstanz.

Tabelle VIII.

Ergebnisse der Versuche mit 2- und 20%iger Salzsäure.

| Nach der Kochung | Säurestärke | a) Roggenstroh-Rückstände | | b) Weizenbollmehl-Rückstände | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | in % der Substanz | Abnahme % | in % der Substanz | Abnahme % |
| Kochung 1 | 2%ig | 56,1 | — | 9,1 | — |
| „ 2 | 2 „ | 52,3 | 3,8 | 8,3 | 0,8 |
| „ 3 | 20 „ | 23,6 | 28,7 | 2,5 | 5,8 |

Zusammenfassung der Ergebnisse bezgl. Kochdauer, Konzentration und Menge des Lösungsmittels.

Wie aus den vorbeschriebenen Versuchen ersichtlich ist, läßt sich auf dem von J. König vorgeschlagenen Wege der Behandlung der Futtermittel mit verdünnten Säuren weder ein genau umrissener Begriff für die Rohfaser noch für die Cellulose der Futtermittel aufstellen.

## III. Vergleichende Rohfaserbestimmung nach 4 verschiedenen Methoden.

Ich habe nun zwei neuere Methoden und zum Vergleiche die Henneberg-Stohmann'sche und die König'sche Glycerin-Methode für die Bestimmung der Rohfaser in den verschiedensten Futtermitteln in Anwendung gebracht.

Bei diesen neueren Methoden handelt es sich um das Verfahren von Th. v. Fellenberg und das von Kürschner-Hanak ausgearbeitete. Die Arbeitsgänge sollen weiter unten beschrieben werden. Diese Verfahren sind zwar ursprünglich für die Rohfaserbestimmung in bestimmten Lebensmitteln aus-

gearbeitet worden, doch erscheinen sie mir auch auf Futtermittel anwendbar zu sein.

### 1. v. Fellenberg'sches Verfahren.

Der Arbeitsgang bei der v. Fellenberg'schen Methode [23]) ist folgender:

1 g Kakao oder 2 g Schokolade werden durch mehrmaliges Schütteln mit Äther im Reagenzglas und Zentrifugieren entfettet und im Wasserdampf-Trockenschrank kurz getrocknet. Nun erhitzt man 120 ccm N-Salpetersäure in einem geräumigen Becherglas zum Sieden, spült den entfetteten Kakao mit 30 ccm N-Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas, erhitzt wieder zum Sieden und kocht mit kleiner Flamme unter öfterem Umrühren genau 10 Minuten lang.

Sodann filtriert man durch zwei ineinandergesteckte, genau gegeneinander tarierte Filter von etwa 10 cm Durchm., wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, füllt das Filter mit heißer, etwa 1 %-iger Natronlauge und wäscht wieder gut aus. Nun folgt eine Filterfüllung heißer N-Salpetersäure, nach dem Auswaschen eine solche von verdünntem Ammoniak, worauf man wieder mehrmals mit heißem Wasser, dann zweimal mit Alkohol und mit Äther auswäscht. Bei all diesen Filtrationen kann schwach abgesaugt werden. Man trocknet nun eine Stunde im Wasserbad-Trockenschrank, wägt und erhält so das Gewicht der ligninfreien Rohfaser, vermehrt um den etwa vorhandenen Sand. Nun verascht man die beiden Filter gesondert, subtrahiert die Differenz ihrer Gewichte ( = Sand) von dem erhaltenen Gewicht und erhält so die ligninfreie Rohfaser.

Wenn man reinen, glühbeständigen Asbest zur Verfügung hat, filtriert man besser durch einen Asbest-Gooch-Tiegel, trocknet, wägt und bestimmt den Glühverlust.

Diesen Arbeitsgang wandelte ich darin ab, daß ich zunächst eine größere Menge des zur Untersuchung vorliegenden Materials entfettete (Äther), trocknete und dann eine 1 g Ausgangssubstanz entsprechende Menge des entfetteten und getrockneten Materials zur Untersuchung brachte. Diese Substanzmenge wurde in ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas gebracht, in einem anderen Becherglas 150 ccm N-Salpetersäure zum Sieden erhitzt, zu der Substanz gegeben und wieder zum Sieden gebracht. Vom beginnenden Sieden an gerechnet wurde genau 10 Minuten lang mit kleiner Flamme unter häufigem Umrühren gekocht und mit Hilfe der Witt'schen Platte durch ein Asbestpolster filtriert.

Bei der späteren Herstellung der Rohfaser für die Stickstoff- und Pentosanbestimmung in den nach der v. Fellenberg'schen, der Henneberg-Stohmann'schen wie auch der König'schen Glycerin-Schwefelsäure-Methode erhaltenen Rohfaserprodukte, legte ich auf das Asbestpolster ein an den Rändern des Saugtrichters glatt anliegendes Filter und hob das Rohfaserprodukt nach dem Waschen und darauffolgenden

23) Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1918, S. 282.

Trocknen mit Alkohol und Äther vorsichtig ab. Da es hierbei ja nicht auf eine quantitative sondern auf die qualitative Erfassung der Rohfaserprodukte schlechthin ankam, konnte ich das Asbestpolster häufiger benutzen, was bei der Gewinnung größerer Rohfasermengen aus rohfaserarmen Produkten eine große Arbeitsersparnis bedeutet.

### 2. Verfahren von Kürschner-Hanak.

Das Verfahren von Kürschner-Hanak arbeitet mit einem Gemisch von 80 %-iger Essigsäure und von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 im Vol.-Verhältnis 10 : 1 [24]).

Die Ausführung der Bestimmung wird, wie folgt, angegeben:

0,3 g nicht entfetteten Kakaos werden durch einen genügend weithalsigen Trichter, unter Benutzung eines Haarpinsels in ein etwa 30 bis 35 ccm fassendes Jenaer Glaskölbchen gebracht und der Trichter mit einem Gemisch von 15 ccm 80 %-iger, handelsüblicher Essigsäure und 1,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) nachgespült. Das Kakaopulver wird in der Flüssigkeit durch vorsichtiges Schwenken des Kölbchens gleichmäßig verteilt. Nun wird das Kölbchen mit dem eingeschliffenen Kühlrohr versehen und der Aufschluß 20 bis 25 Minuten mit ganz kleiner Flamme in kräftigem Sieden erhalten. Hierauf wird heiß durch einen großporigen Porzellan- oder Glasfiltertiegel abgesaugt; letzteren feuchtet man vor dem Filtrieren zweckmäßig mit ein wenig Essigsäure an. Bei der darauffolgenden Waschung, die stets unter gutem Aufrühren des Rückstandes mit einem Glasstäbchen vor sich gehen soll, wird die nachstehende Reihenfolge der Waschflüssigkeiten eingehalten: 7 bis 10 ccm heißes Aufschlußreagens, heißes Wasser, einige Tropfen Alkohol zur Durchfeuchtung, 5 bis 10 ccm Äther, nochmals 1 bis 2 ccm heißes Aufschlußreagens, und schließlich heißes Wasser, das bis zum völligen Verschwinden der Essigsäure aufgegossen wird. Sämtliche Waschflüssigkeiten werden zweckmäßig vorher in kleinen Anteilen von 1 bis 2 ccm (behufs Herausspülung der letzten Reste von Rohcellulose) in das Aufschlußkölbchen gebracht und darin erhitzt. Auch ist darauf zu achten, daß beim Waschen mit Äther die Tiegelwände sorgfältig bespült werden. Das Trocknen der Rohcellulose wird durch allmähliche Erhitzung auf 105 bis 108° vorgenommen. Um raschere Trocknung zu erreichen, kann man zum Schluß mit Äther, Alkohol nachwaschen [25]).

Wie auch in der Abhandlung von Kürschner und Hanak gesagt wird, war diese Methode ursprünglich nur für die Rohfaserbestimmung im Kakao ausgearbeitet worden. Um sie nun auch auf andere Lebensmittel wie auch Futtermittel anzuwenden, habe ich sie in einigen, das Prinzip jedoch nicht berührenden, Punkten abgeändert.

Bei der Nahrungs- und Futtermittelanalyse liegen die zur Untersuchung kommenden Substanzen in den seltensten Fällen

---

24) Zeitschr. f. Unters. der Lebensmittel 1930, 59, S. 484.

25) Im Notfall kann der Aufschluß in einem bedeckten Bechergläschen von geeigneter Form (schmal und hoch) oder in einem größeren Probierröhrchen durchgeführt werden.

in der feingemahlenen Form vor, wie es bei Kakao der Fall ist. Es wird sich eine gleiche Feinheit auch bei manchen Substanzen wie z. B. Heu, Stroh usw. nicht ohne weiteres ermöglichen lassen. Um jedoch in diesem Falle auch ein möglichst homogenes Analysengut der Behandlung unterwerfen zu können, ist es wohl unumgänglich nötig, größere Mengen, als die in der Originalvorschrift geforderten 0,3 g in Anwendung zu bringen. Dementsprechend müssen auch größere Mengen Lösungsmittel und Waschflüssigkeit angewandt werden.

Bei dahingehenden Versuchen, bei denen die Kochung am Rückflußkühler vorgenommen wurde, zeigte es sich, daß man größere Mengen Analysengut bei sinngemäßer Abänderung der Versuchsbedingungen anwenden kann, ohne daß die Genauigkeit der Resultate dadurch wesentlich beeinträchtigt wird.

Es erwies sich als zweckmäßig, bei mehligen bzw. sehr fein gepulverten Substanzen geringe Mengen, etwa 0,5 bis höchstens 1 g zur Analyse zu verwenden, da sonst bei der Filtration Schwierigkeiten entstehen und somit ein Hauptzweck des Verfahrens, nämlich eine schnelle Rohfaserbestimmung nicht erreicht wird. Bei groberem Analysengut, wie Stroh, Heu. Kakaoschalen usw. kann man mit der Einwaage bis zu 3 g gehen.

Um zu sehen, welchen Einfluß die Menge des angewandten Analysengutes auf die Genauigkeit der Resultate hat, führte ich die Bestimmungen nach Kürschner-Hanak bei verschiedenen Futtermitteln mit verschiedenen Mengen des Analysengutes durch. Einige Beispiele über diese Versuche seien hier angeführt:

| Art des Analysengutes | Angew. Substanzmenge g | Menge des Lösungsmittels ccm | Kochzeit in Minuten | Rohfaser gefunden g | Rohfaser gefunden % [26] |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,300 | 16,5 | 25 | 0,0145 | 4,80 |
| Kakao | 0,300 | 16,5 | 25 | 0,0150 | 5,00 |
| (nicht | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,0475 | 4,75 |
| entfettet) | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,0465 | 4,65 |
| | 3,000 | 165,0 | 25 | 0,1440 | 4,80 |
| Erdnußmehl | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,0960 | 9,60 |
| (nicht | 2,000 | 110,0 | 25 | 0,1930 | 9,65 |
| entfettet) | 2,000 | 110,0 | 25 | 0,1970 | 9,85 |
| Kakaoschalen | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,1560 | 15,60 |
| | 2,000 | 110,0 | 25 | 0,3150 | 15,70 |
| Reismehl | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,1670 | 16,70 |
| (hülsenreich) | 2,000 | 110,0 | 25 | 0,3360 | 16,80 |
| Runkelrüben | 1,000 | 55,0 | 25 | 0,0640 | 6,40 |
| (lufttrocken) | 2,000 | 110,0 | 25 | 0,1270 | 6,35 |
| | 3,000 | 165,0 | 25 | 0,1900 | 6,33 |

Es dürfte somit erwiesen sein, daß die Kürschner-Hanak'sche Methode es gestattet, der Art und Beschaffenheit des zur Untersuchung vorliegenden Materials Rechnung tragend, mit größeren oder kleineren Substanzmengen, je nach Bedarf, zu arbeiten, ohne daß die Genauigkeit der Resultate besondere Einbuße erleidet.

Die Rohfaserbestimmung nach dem Verfahren von Kürschner und Hanak wurde von mir bei den nachfolgenden Arbeiten folgendermaßen durchgeführt:

2,000 g lufttrockenes Analysengut (bei mehligen Substanzen weniger unter Einhaltung der entsprechenden Arbeitsbedingungen) wurden in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 110 ccm eines Gemisches aus 100 ccm 80 %-iger Essigsäure und 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt, sodaß die Aufschlußflüssigkeit das Analysengut gleichmäßig durchfeuchtete. Dann wurde am Rückflußkühler 25 Minuten lang auf mäßiger Flamme gekocht, wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge in lebhaftem Sieden erhalten wurde. Hierauf wurde durch einen bei 107—110° getrockneten und gewogenen Glas-Sintertiegel (Schott & Gen., Jena 2 G 3) filtriert. Hierbei ist zu beachten, daß

26) Auf lufttrockene Ausgangssubstanz bezogen.

bei dem Absaugen der Rückstand nicht trocken werden darf, da sonst die weitere Filtration erschwert wird. In dem zum Aufschluß verwandten Erlenmeyer-Kolben wurden während der Filtration 25—30 ccm Aufschlußreagens zum Sieden erhitzt und mit den in dem Kochkolben befindlichen Resten des Aufschlusses durch den Tiegel gegeben. Hierauf erfolgte eine Auswaschung mit heißem Wasser, bis kein Essigsäuregeruch mehr wahrzunehmen war, dann wurde der Rückstand mit Alkohol gründlich durchfeuchtet, mit 20—25 ccm Äther ausgewaschen und leicht getrocknet, bis der Äther verdunstet war. Beginnt man nämlich mit der nachfolgenden Anfeuchtung mit heißem Aufschlußreagens, bevor der Äther restlos abgedunstet ist, so läuft man Gefahr, besonders bei größeren Mengen Rohfaser, daß durch den explosionsartig verdampfenden Äther Teile des Rückstandes verspritzt werden. Nachdem der Rückstand mit heißem Aufschlußreagens nochmals durchfeuchtet war, wurde mit heißem Wasser gründlich aus- und mit Alkohol und Äther nachgewaschen, bei 105—107° vorsichtig getrocknet und bei konstantem Gewicht gewogen.

### 3. Vergleich der 4 Rohfaserbestimmungsmethoden.

Es wurde nach dem vorbeschriebenen Verfahren von v. Fellenberg sowie nach dem von Kürschner und Hanak in den verschiedensten Futter- und Nahrungsmitteln sowie in Zellstoff- und Baumwollwatte der sog. Rohfasergehalt bestimmt. Zum Vergleich wurden die nach dem Henneberg-Stohmann'schen sowie die nach dem König'schen Glycerin-Schwefelsäure-Verfahren erhaltenen Rohfaserwerte derselben Substanzen angeführt.

Die nachfolgenden Werte sind Durchschnittswerte mehrerer Bestimmungen und ausgedrückt in Prozenten der lufttrockenen Ursubstanz. Sie sind nach abfallenden Gehalten angeordnet.

| Untersuchungs-Gegenstand: | Rohfaserwerte nach dem Verfahren von: Henneberg-Stohmann (Weender Verf.) % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
|---|---|---|---|---|
| 1. Watte I (Baumwolle) | 91,23 | 89,93 | 95,60 | 94,30 |
| 2. Watte II (Zellstoff) | 80,21 | 81,20 | 92,10 | nicht filtrierbar |
| 3. Roggenstroh | 50,00 | 44,95 | 45 60 | 45 46 |
| 4. Wiesenheu | 28,33 | 25,73 | 25,70 | 27 55 |
| 5. Kakaoschalen | 17,06 | 16,03 | 16,60 | 15.66 |
| 6. Reisfuttermehl (spelzenreich) | 14,06 | 13,76 | 13,30 | 17,00 |
| 7. Erdnußmehl (hülsenreich) | 13,73 | 11,46 | 11,30 | 9,67 |
| 8. Wirsing (getrocknet) | 12,60 | 11,93 | 13,80 | 12,40 |
| 9. Kolrabi | 12,90 | 11,76 | 13,60 | 11.90 |
| 10. Pfeffer (schwarz) | 12,23 | 13,10 | 7,90 | 7 80 |
| 11. Rübenblätter | 10,50 | 10,77 | 10 30 | 13 70 |
| 12. Bohnenschrot | 9,30 | 9,13 | 10,50 | 8 41 |
| 13. Weizenbollmehl | 7,53 | 8,47 | 8,40 | 6 58 |
| 14. Kakao | 6,16 | 7,53 | 5,70 | 4 80 |
| 15. Runkelrüben | 6,15 | 5,97 | 6,10 | 6,36 |
| 16. Weizennachmehl | 3,66 | 3,80 | 3,80 | 3 30 |
| Mittel 3—16 | 14 59 | 13,89 | 13,76 | 13,61 |
| der 5—16 | 10,42 | 10,31 | 10,11 | 9.80 |
| Werte 3—6 | 27,36 | 25,12 | 25,30 | 26,42 |

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, bewegen sich zwar die nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Rohfaserwerte ziemlich innerhalb der gleichen Größenordnung, doch läßt sich irgend eine Regelmäßigkeit beim Vergleich der nach den einzelnen Verfahren erhaltenen Werte nicht feststellen.

Im Einzelnen zeigte sich folgendes: Während bei Baumwoll- bzw. Zellstoffwatte die nach dem Henneberg-Stohmann'schen und dem König'schen Verfahren erhaltenen Werte unter denen liegen, die man nach dem v. Fellenberg'schen bzw. dem Kürschner-Hanak'schen Verfahren erhält, ist z. B. bei spelzenreichem Reisfuttermehl der Kürschner-Hanak'sche Rohfaserwert bedeutend größer, als der, den man

nach den drei anderen Verfahren erhält. Dann wieder ist bei Bohnenschrot der v. Fellenberg'sche Rohfaserwert höher als der König'sche bzw. Henneberg-Stohmann'sche Rohfaserwert, während der Kürschner-Hanak'sche wieder niedriger ist als der niedrigste der drei anderen Werte.

Ein besseres Bild bekommt man jedoch, wenn man die Durchschnittswerte der nach den einzelnen Verfahren dargestellten Rohfasern vergleicht. Wenn wir von den Werten für Baumwoll- bzw. Zellstoffwatte absehen, ergeben sich für sämtliche Bestimmungen von 3—16 folgende Mittelwerte:

| | Verfahren von: | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
| Mittelwerte der Bestimmungen Nr. 3—16 | 14,59 | 13,89 | 13,76 | 13,61 |

Beim Vergleich dieser Zahlen sieht man, daß der Mittelwert der Kürschner-Hanak'schen Bestimmungen der niedrigste, während der der Henneberg-Stohmann'schen der höchste ist.

Noch auffälliger tritt dies in Erscheinung, wenn man das Mittel der unter 20 % liegenden Rohfaserwerte nimmt, also das Mittel aus den Bestimmungen Nr. 5—16.

| Mittelwerte der Bestimmungen Nr. 5—16 nach den Verfahren von: | | | |
|---|---|---|---|
| Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
| 10,42 | 10,31 | 10,11 | 9,80 |

Andererseits ergibt sich beim Vergleich der Mittelwerte von Nr. 3—6, daß der Kürschner-Hanak'sche Mittelwert zwar unter dem Henneberg-Stohmann'schen, aber über dem nach König wie auch dem nach v. Fellenberg erhaltenen Mittelwert liegt, wie nachfolgende Zahlen zeigen.

| Mittelwerte der Bestimmungen Nr. 3—6 nach den Verfahren von: | | | |
|---|---|---|---|
| Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
| 27,36 | 25,12 | 25,30 | 26,42 |

Es handelt sich hier um rohfaserreiche Ausgangsprodukte, deren Rohfaserwerte durchschnittlich zwischen 15 % und 50 %

der Ursubstanz liegen, während es sich bei den Mittelwerten der Rohfaserbestimmungen unter Nr. 5–16 um Substanzen von einem durchschnittlichen Rohfaserwert von 15 % und darunter handelt.

Es ergibt sich also folgende Tatsache: Während im allgemeinen der Kürschner-Hanak'sche Rohfaserwert, verglichen mit dem Henneberg-Stohmann'schen, König-schen und v. Fellenberg'schen, der niedrigste ist, liegt er bei rohfaserreichen Substanzen über dem König'schen und v. Fellenberg'schen Wert.

Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch folgende Überlegung erklären: Bei der Henneberg-Stohmann-schen, König'schen und v. Fellenberg'schen Methode wird der nach der Behandlung verbleibende Rückstand getrocknet, gewogen und verglüht — es wird also praktisch nur der verglühbare Teil des nach der Behandlung verbleibenden Rückstandes als Rohfaser bezeichnet.

Anders bei der Kürschner-Hanak'schen Methode. Hier wird der gesamte nach der Behandlung verbleibende Rückstand getrocknet, gewogen und als Rohfaser bezeichnet.

Während bei den drei erstgenannten Methoden also der Glührückstand garnicht in Erscheinung tritt, enthält die Kürschner-Hanak'sche Rohfaser noch unverglühbare Mineralstoffe, die umsomehr ins Gewicht fallen, je rohfaserreicher und daher kieselsäurereicher die Ausgangssubstanz ist.

### 4. Untersuchung der nach den 4 Verfahren erhaltenen Rohfasern auf ihren Stickstoff- und Pentosan-Gehalt.

Die Rohfaserwerte allein ergeben also keinen Maßstab für die Beurteilung der neuen Verfahren hinsichtlich der Beschaffenheit dessen, was durch sie als Rohfaserprodukt erhalten wird. Um ein genaueres Bild über die chemische Zusammensetzung dieser Produkte zu bekommen, untersuchte ich die nach den 4 Verfahren erhaltenen Rohfasern auf ihren Gehalt an Stickstoff und bei einzelnen auch an Pentosanen.

a) Bestimmung des Stickstoff-Gehalts der Rohfasern: Um die zu erwartenden geringen Mengen Stickstoff möglichst genau bestimmen zu können, genügte die gewöhnliche Kjeldahl'sche Apparatur nicht, und ich stellte für diesen Zweck eine Apparatur zusammen, die es ermöglichte, die Bestimmung des Stickstoffes nach dem Prinzip der gewöhnlichen Kjeldahl'schen Methode mit hinreichender Genauigkeit aus-

zuführen. Dies erwies sich als notwendig, da bei den geringen Stickstoff-Gehalten der Rohfaser mit großen Substanzmengen gearbeitet werden mußte, so z. B. bei der aus Bohnenschrot nach dem Henneberg-Stohmann'schen Verfahren erhaltenen Rohfaser, die in 1 g Substanz nur 0,041 mg Stickstoff enthielt.

Die Apparatur und ihre Anwendung sei hier kurz unter Hinweis auf die beiliegende schematische Darstellung beschrieben:

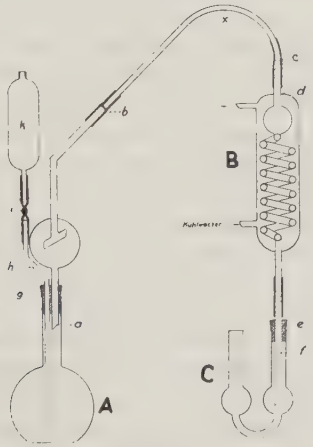


Fig. 9

1,000 g des zur Untersuchung vorliegenden Analysengutes, in diesem Falle Rohfaser, wird in einem Kjeldahl-Kolben von etwa 600 ccm nIhalt mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber verbrannt. Dann wird mit einer entsprechenden Menge Lauge unter Zugabe von etwas granuliertem Zink überdestilliert, wobei 0,1 N.-Schwefelsäure sich in der Vorlage befindet. Das Verbindungsstück des Kjeldahl-Kolbens A mit dem kombinierten Kugel-Schlangenkühler B besteht von a bis b aus Glas und von b bis c aus Kupfer- besser aus Silberrohr von etwa 7—8 mm l. W. und etwa 35 cm Länge. Der längere Schenkel dieses Rohres von b bis zum Scheitelpunkt x wird ziemlich geradlinig schräg hoch geführt, während der kürzere Teil vom Scheitelpunkt x bis c nach kurzem Bogen in den Kühler B einmündet. Sämtliche Rohrverbindungen sind durch Gummischlauch luftdicht hergestellt. Durch das Metallrohr-Zwischenstück wird folgendes bezweckt: Die durch das Glasrohr a — b streichenden heißen Wasserdämpfe lösen aus der Glaswand geringe Mengen Alkali heraus. Würde nun das ganze Stück

a — c aus Glasrohr bestehen, so würden auch in dem absteigenden Schenkel von x – c die Wasserdämpfe, da Glas ein schlechter Wärmeleiter ist, noch hier sehr heiß sein und ebenfalls Alkali lösen können, das im weiteren Verlauf durch den Kühler D in die Vorlage C gelangen und dort einen Teil der vorgelegten Säure neutralisieren würde. Da es sich bei diesen Bestimmungen um sehr geringe Säure-Konzentrationen in der Vorlage handelt, würden schon geringe Mengen freien Alkalis genügen, um verhältnismäßig große Fehler herbeizuführen. Dieses soll durch das zwischengeschaltete Metallrohr vermieden werden. In dem längeren, ansteigenden Schenkel b – x des Metallrohres kühlen sich die Dämpfe durch das gute Wärme-Leitvermögen des Metalles etwas ab. Etwa durch den Dampf gelöste, mitgerissene Alkali-Teilchen aus dem Rohrstück a — b werden mit dem Kondenswasser aus dem Rohrstück b — x wieder in den Kolben A zurückgeleitet, während das heiße Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch weitergeführt wird. Beim Eintritt in den Kühler B bei c sind diese Dämpfe schon so weit abgekühlt, daß sie bei ihrer Berührung mit den ungekühlten Glaswänden des Ansatzstückes c – d nur noch verschwindende Mengen Alkali zu lösen vermögen. Diese Mengen müssen durch blinde Versuche bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen bestimmt und in Rechnung gebracht werden. Die vorgelegte Säure wird mit carbonatfreier 0.025 N.-Natronlauge und mit Methylenblau-Methylrot-Gemisch als Indikator titriert. Probeversuche mit eingestellten Ammonsalz-Lösungen ergaben sehr genaue Resultate.

Die Stickstoff-Bestimmung in den Rohfasern wird folgendermaßen ausgeführt:

1—2 g Substanz werden in dem Kjeldahl-Kolben mit 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz eines Tropfen Quecksilber und später von Kaliumsulfat verbrannt. Die vorgelegte Säuremenge befindet sich in einem Péligot-Rohr C, das bei e durch einen Gummistopfen luftdicht mit dem beweglichen Verlängerungsrohr f des Kühlers B verbunden ist. Der Kjeldahl-Kolben wird nach der Verbrennung und nach Zugabe von etwas granuliertem Zink durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen g mit der gesamten Apparatur luftdicht verbunden. Durch das Rohr h, das bei i durch einen Quetschhahn luftdicht abgeschlossen werden kann, gibt man mit Hilfe des Tropftrichters k vorsichtig die berechnete Menge Lauge in den Kolben A. Dies muß sehr langsam, jedoch in stetigem Zulauf geschehen, da sich der Inhalt des Kolbens erwärmt, wobei auch Ammoniak frei wird, und das Ammoniak-Luft-Gemisch aus der Apparatur

verdrängt, das durch die vorgelegte Säure hindurch und den freien Schenkel des Péligot-Rohres entweichen könnte. Nachdem die Lauge in den Kolben gegeben und der Quetschhahn bei i geschlossen worden ist, mischt man den Inhalt durch vorsichtiges Schwenken des Kolbens. Hierbei ist immer zu beachten, daß durch allzu heftiges Mischen und der daraus sich ergebenden Erwärmung eine starke Drucksteigerung in der Apparatur auftritt, die Teile der vorgelegten Säure aus dem Péligot-Rohr herausschleudern könnte. Andererseits muß auch frühzeitig mit der Erhitzung des Kolbens A nach dem Mischen begonnen werden, da sonst die noch in der Apparatur befindliche Luft sich abkühlt, und bei größerer vorgelegter Säuremenge diese in die Apparatur zurücksteigt. Der Inhalt des Kolbens A wird schnell zum Sieden erhitzt, und von da ab destilliert man mit mäßiger Flamme, bis etwa $^2/_3$ des Kolbeninhaltes nach C überdestilliert sind. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Inhalt von C nicht zurücksteigt. Nach beendeter Destillation wird der Quetschhahn i geöffnet und das bewegliche Verlängerungsstück f des Kühlers in das Péligot-Rohr aus- und abgespült. Die Flamme wird unter dem Kolben A entfernt, der Inhalt des Péligot-Rohres quantitativ in ein weites Becherglas gespült, darin zu kurzem Sieden erhitzt und mit einem Uhrglas bedeckt. Nach dem Erkalten wird mit 0.025 N.-Natronlauge titriert. Der Indikator wird gleich mit der Säure in die Vorlage gegeben, um den etwaigen Verbrauch der Säure kontrollieren zu können.

Der Vorzug dieser Apparatur besteht darin, daß bei normalen Substanzmengen mit einem gewöhnlichen Kjeldahl-Kolben ohne besondere Vorbereitungen gearbeitet werden kann. Die Dauer einer ganzen Bestimmung von der Einwaage bis zur beendeten Titration beträgt etwa 4 Stunden. Die Ergebnise sind bei einfachster Handhabung sehr genau.

Ich bestimmte auf die vorbeschriebene Art in 1.000 g der einzelnen Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel, sowie in 1 000 g der daraus nach den verschiedenen Bestimmungs-Methoden erhaltenen Rohfasern den Gehalt an Stickstoff.

Ich fand an Stickstoff in der Ausgangssubstanz und in der Rohfasermenge, erhalten aus 1 g der Ausgangssubstanz, folgende Werte:

| Untersuchungs-Gegenstand: | In 1 g Ausgangssubstanz mg | In den Rohfasern von 1 g Ausgangssubstanz nach Henneberg-Stohmann mg | J. König mg | v. Fellenberg mg | Kürschner-Hanak mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Roggenstroh | 3,31 | 0,084 | 0,276 | 0.365 | 0,321 |
| 2. Wiesenheu | 17,47 | 0,253 | 0,713 | 0,315 | 0,399 |
| 3. Kakaoschalen | 28,70 | 2,315 | 1,028 | 0.883 | 0,181 |
| 4. Reisfuttermehl | 18,03 | 0,301 | 0,391 | 0,539 | 0.221 |
| 5. Erdnußmehl | 70,08 | 0,643 | 0,643 | 1,088 | 0,313 |
| 6. Rübenblätter | 27,61 | 0,449 | 0,825 | 0,444 | 0,188 |
| 7. Bohnenschrot | 44,88 | 0,042 | 0,445 | 0,121 | 0,059 |
| 8. Weizenbollmehl | 27,59 | 0,118 | 0,293 | 0,392 | 0,110 |
| 9. Runkelrüben | 12,88 | 0,174 | 0,110 | 0,086 | 0 088 |
| Protein-Mittelwerte der Bestimmungen 1—3 | 103,10 | 5,519 | 4,203 | 3.256 | 1,877 |
| Protein-Mittelwerte der Bestimmungen 1—9 | 172,10 | 3,110 | 3,279 | 2.939 | 1,853 |

Hieraus berechnen sich folgende prozentualen Stickstoff-Gehalte der nach den verschiedenen Verfahren bestimmten Rohfasern:

| Untersuchungs-Gegenstand: | Stickstoff-Gehalte In der Ausgangssubstanz % | In % der Rohfaser nach Henneberg-Stohmann | J. König | v. Fellenberg | Kürschner-Hanak |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Roggenstroh | 0,33 | 0,017 | 0,061 | 0,080 | 0,071 |
| 2. Wiesenheu | 1,75 | 0,089 | 0,277 | 0,123 | 0,145 |
| 3. Kakaoschalen | 2,87 | 1,357 | 0,641 | 0,523 | 0 115 |
| 4. Reisfuttermehl | 1,80 | 0,213 | 0,284 | 0,415 | 0,130 |
| 5. Erdnußmehl | 7,01 | 0,468 | 0,561 | 0,963 | 0 323 |
| 6. Rübenblätter | 2,76 | 0,427 | 0,766 | 0.431 | 0,137 |
| 7. Bohnenschrot | 4,49 | 0,044 | 0,487 | 0,115 | 0 071 |
| 8. Weizenbollmehl | 2,76 | 0,156 | 0,346 | 0.466 | 0,167 |
| 9. Runkelrüben | 1,29 | 0,286 | 0,184 | 0,141 | 0,137 |
| Protein-Mittelwerte der Bestimmungen Nr. 1—3 | 10,29% | 2,42% | 2,04% | 1,72% | 0,73% |
| Protein-Mittelwerte der Bestimmungen Nr. 1—9 | 17,28% | 2,12% | 2,50% | 2,26% | 0 90% |

Beim Vergleich dieser Werte ersieht man, daß die Rohfasern, die man nach der Kürschner-Hanak'schen Methode erhält, im allgemeinen stickstoffärmer sind als die nach den drei anderen Methoden erhaltenen Rohfasern.

Jedoch läßt sich hierbei die Beobachtung machen, daß dieses bei rohfaserreichen Produkten, wie Roggenstroh, Wiesenheu und auch Kakaoschalen nicht unbedingt zutrifft. Das mag an dem hohen Rohfaser-Gehalt der Substanz und ihrer damit zusammenhängenden pflanzlichen Struktur liegen; möglich ist es aber auch, daß diese Verschiedenheit bedingt wird durch die Form, in der dieses Analysengut zur Untersuchung gelangte. Diese Produkte kamen nicht in der feingemahlenen Form zur Untersuchung wie die Mehle, Schrote usw.

Am auffälligsten tritt diese Tatsache in die Erscheinung beim Vergleich folgender Tabelle, die ausdrückt, wieviel Prozent von dem Stickstoff der Ausgangssubstanz in den einzelnen Rohfasern enthalten sind.

| Nr. | Rohfaser aus | Rohfaser nach dem Verfahren von Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Roggenstroh | 2,52 | 9,20 | 1,10 | 9,69 |
| 2. | Wiesenheu | 1,44 | 4,07 | 1,80 | 2,28 |
| 3. | Kakaoschalen | 8,06 | 3,58 | 3,07 | 6 28 |
| 4. | Reisfuttermehl | 1,66 | 2,17 | 2,99 | 1,22 |
| 5. | Erdnußmehl | 0,91 | 0,91 | 1,55 | 0,44 |
| 6. | Rübenblätter | 1,66 | 2,98 | 1,60 | 0,86 |
| 7. | Bohnenschrot | 0,09 | 0,99 | 0,26 | 0,16 |
| 8. | Weizenbollmehl | 0,42 | 1,06 | 1,42 | 0,39 |
| 9. | Runkelrüben | 1,34 | 0,85 | 0,66 | 0,67 |
| Mittelwert 1—3 | | 4,01% | 5,26% | 1,99% | 6,09% |
| Mittelwert 1—9 | | 2,02% | 2,78% | 1,63% | 1,80% |

Während hier die meisten der nach der Kürschner-Hanak'schen Methode erhaltenen Rohfasern für den noch vorhandenen Stickstoff-Gehalt auffallend niedrige Werte zeigen, trifft das für Roggenstroh, Wiesenheu, Kakaoschalen und auch für Reisfuttermehl nicht zu, deren Stickstoff-Werte alle auffallend hoch sind. Ob das durch Verwendung feiner gemahlenen Analysengutes ausgeglichen werden kann, müßten dahingehende Versuche zeigen.

b) Bestimmung des Pentosan-Gehaltes der Rohfasern: Die Bestimmmung des Pentosan-Gehaltes in den einzelnen Rohfasern wurde nach der von J. König in: „Untersuchung d. landw. u. landw.-gewerbl. wichtigen Stoffe" 5. Aufl. Bd. II, S. 383 beschriebenen Methode durchgeführt. In Anwen-

dung kam die vorgeschriebene Menge Futtermittel oder 1.000 g der aus den einzelnen Futtermitteln nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Rohfasern.

Untersucht wurden Wiesenheu, Kakaoschalen und Reisfuttermehl sowie die daraus dargestellten Rohfasern. Ich fand für 1 g folgende Pentosanwerte in mg bei der Ausgangssubstanz und bei den Rohfasern:

Pentosan-Gehalt

| Nr. | Untersuchungs-Gegenstand: | In der Ausgangs-substanz mg | In den Rohfasern nach: Henneberg-Stohmann mg | J. König mg | v. Fellenberg mg | Kürschner-Hanak mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Wiesenheu | 187,80 | 41,02 | 2,83 | 33,66 | 19,01 |
| 2. | Kakaoschalen | 85,60 | 13,70 | 1,07 | 10,58 | 6,47 |
| 3. | Reisfuttermehl | 102 30 | 1,49 | 0 92 | 11,50 | 9,74 |
| Mittelwert | | 125,23 mg | 18,74 mg | 1,61 mg | 18,91 mg | 11,74 mg |

Hieraus läßt sich der Gehalt der Rohfasern an Pentosanen in Prozent berechnen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Pentosan-Gehalt (%)

| Nr. | Untersuchungs-Gegenstand: | In der Ausgangs-substanz % | In der Rohfaser nach: Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Wiesenheu | 18,78 | 14,48 | 1,10 | 12,80 | 6,50 |
| 2. | Kakaoschalen | 8,56 | 8,03 | 0,67 | 6,61 | 4,13 |
| 3. | Reisfuttermehl | 10,23 | 1,06 | 0,67 | 8,65 | 5,73 |
| Mittelwert | | 9,45% | 7,86% | 0,81% | 9,35% | 5,45% |

Berechnet man den Prozentgehalt der Rohfasern an Pentosanen auf die Pentosane der Ausgangssubstanz, so ergeben sich folgende Werte:

Prozente Pentosane der Ausgangssubstanz

| Nr. | Untersuchungs-Gegenstand: | In der Rohfaser nach: Henneberg Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Wiesenheu | 21,84 | 1,51 | 15,07 | 9,54 |
| 2. | Kakaoschalen | 16,00 | 1,28 | 12,35 | 7,56 |
| 3. | Reisfuttermehl | 1,46 | 0,90 | 11,24 | 9,52 |
| Mittelwert | | 12,98% | 1,23% | 12,89% | 8,87% |

Beim Vergleich der Mittelwerte der Protein- und Pentosan-Gehalte der Rohfasern sehen wir, daß die nach der Kürschner-Hanak'schen Methode erhaltenen Rohfasern im allgemeinen ärmer an Stickstoffsubstanz (Protein) sowie auch, abgesehen von der König'schen Rohfaser, an Pentosanen sind als die nach den drei anderen Methoden erhaltenen Rohfasern. Da dieses auffälligerweise bei den rohfaserreichen Substanzen, Wiesenheu, Kakaoschalen und auch Reisfuttermehl nicht in allen Fällen zutrifft, lag die Möglichkeit vor, daß diese Abweichung durch einen hohen Gehalt dieser Substanzen an Mineralstoffen, insbesondere Kieselsäure, bedingt war. Ich untersuchte daher die nach dem Kürschner-Hanak'schen Verfahren erhaltenen Rohfasern auf ihren Gehalt an Mineralstoffen im Hinblick auf das auf Seite 34 Gesagte und fand nun in der Kürschner-Hanak'schen Rohfaser folgende Gehalte an Mineralstoffen (Glührückstand) bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wiesenheu | 23,14 mg | = | 8,4% |
| Kakaoschalen | 8,77 „ | = | 5,6 „ |
| Reisfuttermehl | 51,68 „ | = | 30,4 „ |

Man ersieht hieraus, daß die Mineralstoff-Gehalte der drei Rohfasern sehr verschieden und namentlich die Rohfasern bei dem kieselsäurereichen Reisfuttermehl sehr mineralstoffreich sind. Zieht man diese Mineralstoffwerte von den Kürschner-Hanak'schen Rohfaserwerten ab und berechnet unter Zugrundelegung der vorerwähnten Stickstoff- und Pentosan-Bestimmungen in den Rohfasern die Werte für

1. die Stickstoffsubstanz- und Asche-freie,
2. die Stickstoffsubstanz-, Pentosan- und Asche-freie Rohfaser, so erhält man folgende Zahlen; wobei zum besseren Vergleich die Rohfaserwerte nach den verschiedenen Verfahren mit angeführt seien.

Bei den Kürschner-Hanak'schen Zahlen sind die Werte sowohl für die mineralstoffhaltige als auch für die mineralstoffreie Rohfaser angegeben.

Rohfaserwerte in % der Ausgangssubstanz.

| Nr. Untersuchungs-Gegenstand: | Verfahren von: Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak mineralstoffhaltig % | Kürschner-Hanak mineralstofffrei % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Wiesenheu | 28,33 | 25,73 | 25,70 | 27,55 | 25,24 |
| 2. Kakaoschalen | 17,06 | 16,03 | 16,60 | 15,06 | 14,68 |
| 3. Reisfuttermehl | 14,06 | 13,76 | 13,30 | 17,00 | 11,83 |
| Mittelwert | 19,82% | 18,51% | 18,53% | 20,07% | 17,25% |
| Rohfaserwerte (stickstoffsubstanzfrei). | | | | | |
| 1. Wiesenheu | 28,17 | 25,29 | 25,50 | 27,30 | 24,99 |
| 2. Kakaoschalen | 15,61 | 15,39 | 16,05 | 15,55 | 14,67 |
| 3. Reisfuttermehl | 13,87 | 13,52 | 12,96 | 16,86 | 11,69 |
| Mittelwert | 19,22% | 18,06% | 18,17% | 19,90% | 17,12% |
| Rohfaserwerte (stickstoffsubstanz- u. aschefrei). | | | | | |
| 1. Wiesenheu | 24,07 | 25 00 | 22,14 | 25,40 | 23,09 |
| 2. Kakaoschalen | 14,24 | 15,28 | 14,99 | 14,90 | 14,02 |
| 3. Reisfuttermehl | 13,72 | 13,42 | 11,81 | 15,92 | 10,75 |
| Mittelwert | 17,34% | 17,90% | 16,31% | 18,74% | 15,95% |

Beim Vergleich dieser Werte sieht man, daß nach Abzug der Mineralstoffe in jedem Falle der Kürschner-Hanak'sche Rohfaserwert der niedrigste ist.

Es findet sich damit auch eine Erklärung für den auffällig hohen Wert der Kürschner-Hanak'schen Rohfaser in Reisfuttermehl, verglichen mit den Werten der drei anderen Verfahren. Die Werte seien nochmals hier angeführt:

Rohfaser in Reisfuttermehl nach:

| Henneberg-Stohmann % | J. König % | v. Fellenberg % | Kürschner-Hanak nicht verascht % | Kürschner-Hanak verascht % |
|---|---|---|---|---|
| 14,06 | 13,76 | 13,30 | 17,00 | 11,83 |

Dieser mineralstoffreie Wert für die Kürschner-Hanak'sche Rohfaser bewegt sich nunmehr innerhalb der Größenordnung der anderen Vergleichs-Rohfaserwerte.

Es ist daher erforderlich, bei dem Verfahren von Kürschner-Hanak den Mineralstoffgehalt dieser Rohfasern in jedem Fall in Abzug zu bringen.

### 3. Bewertung der geprüften Verfahren.

Wenn man sich nun ein Urteil darüber bilden will, welches der vier verglichenen Verfahren der Rohfaserbestimmung für praktische Zwecke das geeignetste ist, so muß man die Methoden nach folgenden Gesichtspunkten betrachten:

a. Vergleich der nach den einzelnen Verfahren erhaltenen Werte,
b. Vergleich der einzelnen Verfahren bezüglich ihrer Ausführung,
   α. Methodik,
   β. Verbrauch an Material (Reagenzien),
   γ. Zeitaufwand.

a. Beim Vergleich der Werte darf nicht außer acht gelassen werden, daß keins der Verfahren bestimmt definierbare Stoffe erreicht, wie es überhaupt zweifelhaft ist, ob man durch ein einheitliches Verfahren bei der verschiedenartigen chemischen wie auch physikalischen Zusammensetzung der Zellmembran zu bestimmten, einheitlichen Stoffen gelangen kann. Die durch das eine oder andere Verfahren erhaltenen Werte besitzen also immer nur eine relative Bedeutung. Wenn man nun die in dieser Arbeit erhaltenen Rohfaserwerte untereinander vergleicht, so ergibt sich, daß diese sich alle etwa in derselben Größenordnung bewegen, was weder für das eine noch gegen das andere Verfahren spricht.

Vergleicht man jedoch die nach den einzelnen Verfahren erhaltenen Rohfasern hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, so ergibt sich, daß die Kürschner-Hanak'sche Rohfaser — sofern man ihre Mineralstoffe in Abzug bringt — die reinste ist, d. h. gleichzeitig den niedrigsten Gehalt an Stickstoffsubstanz und Pentosanen aufweist. Daß dieses Verfahren im allgemeinen niedrigere Werte liefert als die anderen drei Methoden, mag seinen Grund darin haben, daß Teile der Zellmembran, also Celluloseteile, acetyliert und damit löslich gemacht werden und beim Waschen verloren gehen.

Was jedoch sehr für das Kürschner-Hanak'sche Verfahren spricht, ist die gute Übereinstimmung der Werte untereinander, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Rohfaserwerte
(mineralstoffhaltig)
erhalten nach dem Kürschner-Hanak

| Untersuchungs-Gegenstand: | Einwaage | zurückgew. | = | % der lufttr. Ausgangssubst. |
|---|---|---|---|---|
| 1. Reisfuttermehl | 2,000 g | 0,336 g | | 16 80% |
| „ | 1,000 g | 0,168 g | | 16,80% |
| 2. Bohnenschrot | 2 000 g | 0,170 g | | 8,50% |
| „ | 2,000 g | 0,169 g | | 8,45% |
| 3. Erdnußmehl | 2,000 g | 0,193 g | | 9,65% |
| „ | 1,000 g | 0,097 g | | 9,70% |
| „ | 1,000 g | 0,096 g | | 9,60% |

Wir sehen also, daß die Werte bei den angeführten Futtermitteln in sich sehr gut übereinstimmten, was man von den Werten der anderen Verfahren nicht in gleichem Maße behaupten kann.

b. α. Vergleicht man nun die einzelnen Verfahren hinsichtlich der Art ihrer Ausführung, so fällt dieser Vergleich, was die Methodik und den Zeitaufwand anbelangt, ebenfalls zu Gunsten der Kürschner-Hanak'schen Methode aus.

Nach Kürschner-Hanak arbeitet man nur mit einem Reagens (Essigsäure-Salpetersäure-Gemisch), das im Verlauf des Arbeitsganges zweimal zur Anwendung kommt; erstens bei dem Aufschluß, dann bei der Auswaschung. Im übrigen gebraucht man Wasser und, wie bei den anderen drei Methoden, Alkohol und Äther.

Demgegenüber arbeitet das Henneberg-Stohmann'sche Verfahren mit Schwefelsäure und Kalilauge, die nacheinander im Verlaufe der Bestimmung zur Anwendung gelangen. Dazu kommt noch nach der ersten Filtration die Vermehrung des Analysengutes um die Menge des Asbestpolsters, wodurch meistens ein stoßendes Kochen verursacht wird. Außerdem müssen die Kochungen stets überwacht werden, damit das verdampfende Wasser ersetzt wird, um die Konzentration des Aufschlußmittels konstant zu halten.

Daß die König'sche Methode, sowohl bei Benutzung des Autoklaven, welche Modifikation sich immerhin noch als die einfachere erwiesen hat, als auch bei Benutzung von Kolben am Rückflußkühler als besonders einfach zu bezeichnen ist, läßt sich auch gerade nicht behaupten.

Die v. Fellenberg'sche Methode arbeitet zwar mit geringeren Reagensmengen aber mit drei verschiedenen Re-

agenzien. Nach der Kochung mit N.-Salpetersäure wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann mit Natronlauge behandelt, wieder gewaschen, dann wieder mit N.-Salpetersäure behandelt, mit Wasser gewaschen und nach einer letzten Behandlung mit verdünntem Ammoniak wieder gewaschen, getrocknet und gewogen, um schließlich verglüht und wieder gewogen zu werden. Die Art dieses Arbeitsganges bedingt es, daß man nie mehrere Untersuchungen nebeneinander durchführen kann. Die v. Fellenberg'sche Methode hat aber den Vorzug, daß sie geringere Materialkosten erfordert. Zum Vergleich seien die Materialkosten der vier hier in Betracht kommenden Verfahren angeführt.

β. Bei je 10 Bestimmungen betragen die Reagenzienkosten nach dem Verfahren von:

| Henneberg-Stohmann | J. König | v. Fellenberg | Kürschner-Hanak |
|---|---|---|---|
| RM | RM | RM | RM |
| 1,06 | 3,52 | 0,21 | 2,94 |

Am teuersten stellt sich also die König'sche Methode, dann folgt im Preise die von Kürschner-Hanak, während das v. Fellenberg'sche Verfahren die geringsten Reaggenzienkosten erfordert. Die aufzuwendenden Kosten für Gas und Wasser lassen sich nur schwer feststellen. Sie dürften bei dem König'schen Verfahren am höchsten und bei der Kürschner-Hanak'schen Methode am geringsten sein.

γ. Vergleicht man nun den zur Durchführung der einzelnen Bestimmungen erforderlichen Zeitaufwand, so fällt dieser Vergleich ebenfalls zu Gunsten des Kürschner-Hanak'schen Verfahrens aus, denn während für eine Bestimmung nach Kürschner-Hanak von der Einwaage bis zum verglühten und gewogenen Endprodukt ungefähr 1½—1¾ Stunden benötigt wird, läßt sich weder nach der Henneberg-Stohmann'schen noch der König'schen Methode eine Bestimmung in annähernd der gleichen Zeit durchführen. Die v. Fellenberg'sche Rohfaserbestimmung ist zwar in etwa derselben Zeit von ungefähr 1¾ Stunden durchführbar, doch ist hierbei nicht die Zeit einberechnet, die man benötigt, um die zur Untersuchung vorliegende Substanz zu entfetten, wie es die Vorschrift fordert. Also auch bei diesem Verfahren würde die Zeit von der Einwaage bis zum fertig verglühten und gewogenen Produkt die Dauer von 1¾ Stunden überschreiten.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß wir in der Kürschner-Hanak'schen Rohfaserbestimmungs-Methode ein Verfahren haben, das nach Abzug des Mineralstoffgehaltes

seiner Rohfaser zuverläßige Werte und ein verhältnismäßig reines Produkt liefert, sowie schnell und einfach arbeitet.

Die Mehrkosten an Reagenzien beim Kürschner-Hanak'schen Verfahren dürften durch diese drei Vorzüge ausgeglichen werden.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die von J. König in seiner Arbeit „Neues Verfahren zur Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel" in Vorschlag gebrachte Behandlung der pflanzlichen Zellmembran mit verdünnten Säuren, um im Rahmen der Futtermittelanalyse ein rohfaserähnliches Produkt zu erhalten, wurde nachgeprüft.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen das Verfahren als für den praktischen Laboratoriumsgebrauch nicht geeignet erscheinen.

2. Die Untersuchungen mit Hilfe der neueren Verfahren von v. Fellenberg und Kürschner-Hanak, bei Vergleich mit der Henneberg-Stohmann'schen und König'schen Methode, haben die Brauchbarkeit der beiden erstgenannten Verfahren ergeben.

3. Das Verfahren von Kürschner-Hanak hat sich als das brauchbarere erwiesen, wenn die Mineralstoffe der Rohfaser von dieser in Abzug gebracht werden.

4. Die nach dem Kürschner-Hanak'schen Verfahren erzielten Werte, nach Abzug des Mineralstoffgehaltes der Rohfaser, sind etwas niedriger als die der nach den drei anderen Vergleichsverfahren erhaltenen Werte.

---

*Herrn Prof. Dr. A. Bömer möchte ich auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen für die wertvolle Förderung und die Anteilnahme, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat.*

## LEBENSLAUF.

Am 20. November 1902 wurde ich in Ernsdorf (Kr. Siegen) geboren. Ich besuchte die Volks- und die Rektoratschule in Kreuztal, dann von 1915—1920 die Realschule in Siegen und schließlich die Oberrealschule in Weidenau, an der ich Ostern 1923 die Reifeprüfung bestand. Im S.-S. 1923 bezog ich die Westfälische Wilhelms-Universität zu Münster und studierte Chemie. Nach bestandenem Verbands-Vorexamen ging ich im W.-S. 1925 zur Technischen Hochschule Danzig, an der ich 1927 das Vorexamen für Nahrungsmittelchemiker und 1929 das Dipl.-Ing.-Examen ablegte. Im Januar 1930 wurde ich von Herrn Geheimrat J. König an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Münster als Doktorand angenommen. Im November 1930 bestand ich nach eineinhalbjähriger Tätigkeit an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Münster das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker. Nach dem Tode des Herrn Geheimrats J. König wurde meine Arbeit „Beiträge zur Bestimmung der Rohfaser" in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. A. Bömer übernommen. Die Arbeit wurde im August 1931 beendet.

Werner Kurth.